Zur Kinetik der Verschiebung in der Allylgruppe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt

von

Georg Schäfer

aus Reutlingen

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel, Tübingen

1931

Von der Fakultät angenommen

26. Februar 1931.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550003_0082

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Die Wahl des Versuchsmaterials.

In einer noch unveröffentlichten Arbeit haben J. Meisenheimer und W. Schmidt den Verlauf der thermischen Umlagerung des Vinylphenylcarbinolesters der p-Nitrobenzoesäure in den Zimtester

$$C_6H_5 \cdot CH(OCOC_6H_4NO_2) \cdot CH{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}CH\text{-}CH_2OCOC_6H_4NO_2$$

verfolgt und dabei gefunden, daß diese Umwandlung nicht so einheitlich, wie man zunächst anzunehmen versucht war, verläuft, sondern daß dabei neben einer monomolekularen Umlagerung eine bald stärkere, bald geringere Zersetzung stattfindet, bei der freie Säure entsteht, die nun ihrerseits wieder die Bildung des Zimtesters beschleunigt. Man hat also einen Fall von Autokatalyse.

Zweck vorliegender Arbeit war es, neue umlagerungsfähige Ester eines Vinyl-aryl-carbinols zu finden, die womöglich eine geringere Zersetzlichkeit als das untersuchte p-Nitrobenzoat aufweisen und somit eindeutigere Schlüsse auf die Reaktionsverhältnisse zulassen sollten. Der Weg der kinetischen Untersuchung war durch das Verfahren von Meisenheimer und Schmidt gegeben, die den Grad der Umlagerung durch die Schmelzpunkte bestimmten. Es mußten also die zu suchenden Carbinol- und Zimtester fest sein und ihr Eutektikum oberhalb Zimmertemperatur liegen.

Da der Gedanke nahe lag, die Zersetzung im Fall des p-Nitrobenzoesäureesters auf den Einfluß der Nitrogruppe zurückzuführen, suchten wir zuerst durch Variation der Säurekomponente Ester zu gewinnen, bei denen eine solche Wirkung ausgeschlossen war. Die Ester wurden in allen Fällen nach der Einhorn'schen Methode aus Säurechlorid und Alkohol mittels Pyridin dargestellt. Versuche mit p-Toluylsäure, p-Brombenzoesäure, 5-Brom-α-naphtoesäure [1]), 3-Chlor-β-naphtoesäure [2]) hatten nicht den gewünschten Erfolg. Deren Carbinolester sind alle flüssig und wurden nicht weiter untersucht.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte von Methyl-, Äthyl-, Vinylphenylcarbinol- und Zimtester der p-Nitrobenzoesäure zeigt, daß der Carbinolester weitaus am niedrigsten, der Methylester am höchsten schmilzt. Äthyl- und Zimtester stehen dazwischen. Es galt also, Säu-

[1]) Aus α-Naphtoesäure, A. G. Eckstrand, J. pr. **38**, 155 [1888].
[2]) Aus 3-Oxy-β-Naphtoesäure, E. Strohbach, B. **34**, 4159 [1901].

ren zu suchen, die möglichst hochschmelzende Äthylester bilden. Dann war auch Aussicht vorhanden, feste Carbinol -und Zimtester zu erhalten. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, traf die Voraussage zu auf die 3,4,5-Tribrombenzoesäure und die Anthrachinon-β-carbonsäure, deren beider Ester im folgenden Verwendung fanden:

	CH_3-	C_2H_5-	Zimt-	Carbinolester
p-Nitrobenzoesäure	96°	57°	76,5°	46°
3,4,5-Tribrombenzoesäure	154°	126°	104°	75,5°
Anthrachinon-β-carbonsäure	—	147°	143°	120°

Die 3,4,5-Tribrombenzoesäure stellten wir nach J. J. Sudborough[3]) dar aus der p-Aminobenzoesäure über die 3,5-Dibromaminobenzoesäure unter Ersatz der Aminogruppe durch Brom. Es gelang uns dabei, nach einem geänderten Verfahren eine bequeme und völlige Reinigung der Säure zu erzielen. Zur Darstellung der Ester wurde die Säure erst in das Chlorid verwandelt und dann mit dem Alkohol in Pyridinlösung zur Reaktion gebracht. Außer bei einigen Vorversuchen, die aber kein anderes Resultat ergaben, wurde ohne Lösungsmittel (z. B. Chloroform) gearbeitet, lediglich ein kleiner Überschuß an Pyridin zugegeben. In diesem Fall ist aber darauf zu achten, daß das Säurechlorid in möglichst fein gepulvertem Zustand zur Verwendung kommt, da sonst bedeutende Mengen Anhydrid entstehen. Während die Veresterung selbst keine Schwierigkeiten bot, tat dies die Reinigung vor allem des Carbinolesters, der wegen seiner außerordentlich geringen Kristallisationsgeschwindigkeit beim Umlösen trotz reichlicher Zugabe von Impfkristallen immer erst ölig ausfiel. Es war deshalb jedesmal so stark zu verdünnen, daß bei langsamem Abkühlen sich lediglich Kristalle abschieden. Das machte das ganze Verfahren sehr zeitraubend (jede Kristallisation erfordert 6—12 Stunden) und verlustreich. Als Lösungsmittel erschien zunächst der Äthylalkohol geeignet, der kalt sehr wenig, heiß ziemlich viel Carbinolester löst, während die meisten andern (z. B. Benzol, Chloroform, Essigester, Äther, Dioxan, Aceton, Schwefelkohlenstoff) wegen ihres großen Lösungsvermögens ausschieden. Wasser scheint kristallisationshemmend zu wirken. Denn aus absolutem Alkohol kristallisiert der Ester besser als aus gewöhnlichem. Auf diese Weise wurden die als E_1, E_2 und E_3 bezeichneten Ester des Carbinols und der Zimtester durch dreimaliges Umlösen gereinigt. Es gelang jedoch so in keinem Fall, eine scharf schmelzende, d. h. völlig reine Substanz in die Hand zu bekommen. Der Beginn des Sinterns lag mehrere Grade unterhalb des Schmelzpunkts und dieser selbst erstreckte sich über ein Intervall von 1—2½°. Zur Reinigung der Ester E_4 und E_5 wurden mehrere Lösungsmittel kombiniert und dabei folgende Reihenfolge eingehalten: einmal aus etwa 70° warmem Amylalkohol, der die Neigung zu

[3]) B. **27**, 514 [1894]; Soc. **67**, 595 [1895].

öliger Abscheidung verringert, dreimal aus wäßrigem Aceton (1 Teil Wasser auf 6—8 Teile Aceton) oder Aceton-Alkoholgemisch (1:4), zum Schluß noch einmal aus reinem Aceton. Dabei zeigten die Versuche, daß man umso reinere Ester bekommt, je geringere Mengen Alkohol verwendet werden. Hieraus und aus der Beobachtung, daß sich beim Aufarbeiten der reichlichen alkoholischen Mutterlaugen immer unreinere Produkte abschieden, je länger die Substanz mit dem Alkohol zusammen erhitzt worden war, ergibt sich, daß auch schon beim Erwärmen in neutraler alkoholischer Lösung Umesterung eintritt [4]). Deshalb wurde, um eine nachträgliche Verunreinigung der Ester zu vermeiden, bei den künftigen Darstellungen überhaupt auf Lösungsmittel mit Hydroxyl- oder Alkoxy-Gruppen verzichtet und zum Umlösen lediglich reines Aceton (aus der Bisulfitverbindung) verwendet trotz der damit verbundenen Einbuße an Ausbeute. So wurden die Ester E_6 und E_7 durch dreimaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Schon nach dem zweiten Mal ging der Schmelzpunkt nicht mehr in die Höhe.

Schmelzpunkt: nach 3maligem Umlösen aus Aceton und Trocknen auf Ton 75,4° (corr.)
nach eintägigem Stehen im evakuierten Exsiccator über P_2O_5 75,6°
nach 8tägigem Stehen 75,6°
nach einem weiteren Umlösen aus Acetonitril 75,6°

Der Auftaupunkt liegt bei 75,1°, so daß der Ester als rein anzusprechen ist.

Die an sich schon geringe Kristallisationsfreudigkeit des Carbinolesters wird durch fremde Beimengungen noch erheblich herabgesetzt [5]). Geringe Mengen von Benzol genügen, um die Kristallisation des Esters stark zu verzögern oder gar zu verhindern. Und bei den Gemischen, die man bei der Umlagerung erhält, dauert es trotz Animpfen Tage, ja Wochen, bis sie ganz erstarrt sind. Auffallend ist dabei, daß die am schlechtesten kristallisierenden Gemische — viele werden überhaupt nicht staubtrocken — diejenigen sind, deren Zusammensetzung nahe um das Eutektikum liegt, d. h. bei einem Gehalt von 25 bis 40% Zimtester [6]).

---

[4]) Vgl. die Dissertation von H. Rath (Tübingen 1930), wo die Umesterung in alkalischem Medium kinetisch verfolgt wurde. Diese vollzieht sich in alkoholischer NaOH in kürzester Zeit.

[5]) Vgl. A. Bogojawlensky, Ph. Ch. **27**, 585 [1898].

[6]) Eine Deutung dieser Erscheinung wurde nicht versucht. Bemerkenswert ist, daß Weygand (A. **469**, 235 [1929]) bei seinen Untersuchungen über die Umwandlung polymorpher Formen ein ähnliches Phänomen entdeckt hat. Impft man z. B. die Schmelze des p'-Methylchalkons mit seiner γ-Form, so kommt die Kristallisation oft vor der völligen Erstarrung zum

Diese Verhältnisse hemmten natürlich den Fortgang der Untersuchung außerordentlich. Deshalb hofften wir, in den entsprechenden Estern der Anthrachinon-β-carbonsäure ein Substanzpaar mit günstigeren Eigenschaften zu finden. Diese Säure ist leicht zugänglich durch Oxydation des β-Methylanthrachinons, das man durch intramolekulare Kondensation aus p-Toluyl-o-benzoesäure erhält. Die Ester sind als Anthrachinonderviate gelb gefärbt und schwerer löslich als die Tribrombenzoate. Sie kristallisieren jedoch nicht rascher. Bei ihrem hohen Schmelzpunkt führt dies zur Bildung stark unterkühlter Schmelzen in Form von glasigen Lacken, die auch in Berührung mit Impfkristallen im amorphen Zustand verharren. Will man sie zur Kristallisation bringen, ist es erforderlich, sie eine Zeit lang — je nach der Reinheit einige Minuten bis mehrere Stunden — bei einer Temperatur von 80° zu halten und die nunmehr erweichte Schmelze mit Impfkristallen tüchtig zu verreiben, oder die Schmelze einen Tag im evakuierten Exsiccator in Benzolatmosphäre zu belassen. Sehr störend aber, ja über einen großen Bereich die Verfolgung des Reaktionsverlaufs völlig vereitelnd, wirkt sich eine andere Eigenschaft des Carbinolesters aus, daß er nämlich in mehreren Formen auftritt.

Der Ester A_1 wurde dreimal aus Aceton-Alkohol (1 : 1) und einmal aus Benzol umgelöst. Er bildete dann kleine, helle Körnchen vom Fp. 119,5 ± 0,5° (corr.), nach 35wöchigem Stehen 120,4 ± 0,1 ° (corr.).

Die Ester A_2 und A_3 wurden dreimal nur aus Aceton umgelöst. Man erhält so dünne, glänzende Blättchen und Schuppen, die trotz ihrem einheitlichen Aussehen unscharf schmelzen: Fp. 124,1 ± 0,1 ° (corr.) (letztes Flittchen), bei raschem Erhitzen 122—127 °. Wurden die geschmolzenen Proben aber wieder zur Kristallisation gebracht, dann zeigten sie den Fp. II 120,2 ° bzw. 120,7 °; 120,8 °; 121,0 °.

Aus den Aceton-Mutterlaugen von A_2 und A_3 hatten sich bei langem Stehen schöne Nadeln (Fp. 114—115 °) abgeschieden. Dieselben Nadeln entstanden auch aus den Blättchen (Fp. 122—127 °), als solche etwa 8 Wochen lang unter Aceton aufbewahrt wurden. Die Nadeln wurden wieder in Aceton gelöst. Nach dem langsamen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben dann helle Körnchen vom Fp. 113—114 ° und strahlige, schöne Blättchen vom Fp. 141—142 °, die jedoch nicht identisch waren mit dem Zimtester (Fp. 143 °), denn eine Mischprobe schmolz bei 120—128 °.

Tabelle 1 (s. Seite 12) gibt einen Überblick über die Verhältnisse beim Schmelzen und Umkristallisieren.

Es sind also mindestens drei Formen festgestellt:

1. Nadeln (damit identisch wohl die Wärzchen, die aus winzigen, von einem Zentrum ausgehenden Nädelchen gebildet sind) vom Fp. 115°.

Stillstand, es bleiben flüssige Partien zwischen den Kristallen zurück. Weygand nennt den nichtkristallisierenden Anteil „Restschmelze". Die Präparate verlieren mit der Zeit die Fähigkeit, Restschmelzen zu bilden, die Erklärung durch eine Verunreinigung fällt deshalb weg.

2. Schuppen, dünne Blättchen vom Fp. etwa 124° (122—127°). Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte bei raschem und bei langsamem Erhitzen ließe sich darauf zurückführen, daß eine weitere Form vom Schmelzpunkt in der Gegend von 130° bei etwa 122° einen Umwandlungspunkt hat, bei dem sie in die Modifikation übergeht, die bei 124° schmilzt.

3. Eine Form vom Fp. etwa 121°, die man erhält bei der Rekristallisation der Schmelzen. Es ist dieselbe, die sich aus dem Schmelzdiagramm extrapolieren läßt.

Vielleicht dürfen wir die Blättchen vom Fp. 142° als eine vierte Form betrachten. Es ist aber auch möglich, daß hier eine neue Verbindung vorliegt, die aus dem Ester entstanden ist. Jedenfalls kann es sich nicht um eine mitgeschleppte Verunreinigung handeln. Dafür ist ihre relative Menge zu groß und der Schmelzpunkt des Ausgangsprodukts (Nadeln von 114—115°) zu scharf.

Auf eine genauere Charakterisierung der einzelnen Formen und eine eingehendere Untersuchung ihrer Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit wurde verzichtet. Wir begnügten uns mit der Feststellung, daß hier höchstwahrscheinlich verschiedene Kristallformen derselben Substanz [7]) vorliegen. Daß es sich in den einzelnen Kristallen nicht um bloße Verunreinigungen handeln kann, ergibt sich einmal aus der Darstellungsmethode, die dieselbe ist wie beim Tribrombenzoat, das aus Aceton in schönen, einheitlichen Kristallen erscheint, und bei der die Bildung anderer Verbindungen schwer vorstellbar ist, dann vor allem aus der Tatsache, daß die einzelnen, zum Teil sehr scharf schmelzenden Formen durch Wechsel des Lösungsmittels bzw. durch bloßes Schmelzen ineinander überführbar sind. Bliebe noch die Möglichkeit von Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel. Die Form vom Fp. 115° kann jedoch kein Kristallbenzol enthalten, da sie sich bisweilen auch in Aceton bildet (vgl. Tab. I, Nr. 18, 25 u. 27) bzw. in Benzol nicht bildet (Nr. 20). Für die Kristalle aus Aceton (Fp. 122—127°) scheidet diese Erklärung auch aus, da beim Erhitzen derselben kein Gewichtsverlust eintritt.

0,4926 g A_3 (Tab. 1, 11) wurden 5½ Std. im Vakuum auf 90° erhitzt. Gewichtsverlust: 0,0016 g = 0,32 % der angewandten Substanz. Fp. nach dem Erhitzen 122—127°. Die Kristalle hatten völlig unverändertes Aussehen.

Hieraus ergibt sich außerdem, daß der kristallisierte Ester, jedenfalls in Form seiner Acetonkristalle, bei der angewandten Temperatur weder Umwandlung noch Umlagerung erleidet. Für den Fall, daß das Lösungsmittel so fest gebunden wäre, daß es sich auf diese Weise

---

[7]) Polymorphismus bei organischen Substanzen ist keine Seltenheit, vgl. die Arbeiten von K. Schaum, besonders A. **411**, 161, 192 ff [1916]; Z. a. Ch. **132**, 90 [1924]; A. **462**, 194 [1928] und von Weygand, A. **469**, 235 [1929].

Tabelle 1.

Nr.	Ester	Behandlung	Lösungsmittel	Impfkrist.	Fp. I (corr.)	Fp. II	Fp. III
1	A_1	umkrist.	Aceton-Alk. Benzol	—	119,5 [8]		
2	„	geschmolzen	—	A_2	119,6		
3	„	umkrist.	Aceton	A_2	121,5	121,9	
4	A_2	3 mal umkrist.	Aceton	—	124 [9]		
5	„	geschmolzen	[Äther] [10]	A_2	120,2		
6	„	„	[Benzol]	A_1	119,9±0,1	121,3	
7	„	„	[Aceton]	A_2	122,5; 121		
8	„	umkrist.	Benzol	A_1	121 120,9—121,3	121,0	
9	„	„	Aceton	—	124,5 ca 124,0 „	124,0 ca 121,5 ca	
10	A_1+A_2	1 : 1 gemischt	—	—	122 ca		
11	A_3	3 mal umkrist.	Aceton	—	121—125 121—123,5 [11]	120,7 ca	
12	„	umkrist.	thiophenfr. trock. C_6H_6	—	115 [12]	119-121	118-123
13	Nr. 12	3 Woch. in Mutterl. aufbew.	trock. C_6H_6	—	114,9 115,1	120,5	
14	„	14 Tage trock. aufbewahrt	—	—	115,0—121,2 114,9—115,3	120,2	
15	„	umkrist.	Benzol	—	115		
16	„	„	Aceton	—	119—124 ca [13] 120—127 ca	119-120	119-120
17	Nr. 16	3 Woch. in Mutterl. aufbew.	Aceton	—	121,2	120,8	
18	„	10 Woch. „	Aceton	—	114—117 klar 121		
19	„	5 Woch. trock. aufb. üb. P_2O_5	—	—	120,5 ca		
20	„	umkrist.	tr. Benzol	—	119—124 119—125	119-122 118-123	118-120 118-121
21	Nr. 20	6 Woch. über P_2O_5	—	—	121,5 ca		
22	Nr. 12	90 Min. bei 80°	—	—	112—120	118—120	
23	Nr. 11	„	—	—	119—124	117—123	
24	Gem. 11+12	2,5 Std. 100° 6 Tg. gelagert	—	—	120,8		
25	Nr. 12	umkrist.	Benzol	Nr.11	119—123 [14] 114,5 [15]	118—119	
26	Nr. 25	nach 8 Woch. (Mutterlauge verdunstet)	—	—	112—120		
27	Nr. 11	umkrist.	Aceton	Nr.12	(a) 115,5 [16] klar bei 119,9 (b) 119-127ca [17] 136-141 [18]	118—120 118—140	
28	Nr. 27a	1 Std. bei 105° 6 Tage gelag.	—	—	120,1		

[8]) Körnige Wärzchen. [9]) Glänzende Blättchen.
[10]) [ ] in der Rubrik „Lösungsmittel" bedeutet, daß die Schmelze mit einem Tropfen des betreffenden Lösungsmittels angerührt wurde.
[11]) Nach 8 Wochen. [12]) Traubenförmige Wärzchen (hellgelb).
[13]) Blättchen. [14]) Kugelige Warzen.
[15]) Nadelige Kristalle, nach langem Stehen auskristallisiert.
[16]) Helle Wärzchen. [17]) Klare Blättchen.
[18]) Bei etwa 127° ist die Schmelze klar, überstehende Kristalle schmelzen bei 136—141°.

nicht entfernen ließe, wurde das Molekulargewicht bestimmt [18]) und der theoretische Wert für den einfachen Ester gefunden.

0,0557 g A_3 0,8930 g Campher; E = 40; t = 6¾°.

$C_{24}H_{16}O_4$: M ber. 368,1 gef. 370.

Die Versuche, die wir unternahmen, durch Wechsel der Alkoholkomponente präparativ bequemer zugängliche Ester zu erhalten, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Zunächst stellten wir das Vinyl-p-tolylcarbinol dar. Man gelangt zu diesem Alkohol in der üblichen Weise aus p-Tolyl-magnesiumbromid und Acrolein[20]). Die Ausbeute ist bedeutend schlechter als beim Vinyl-phenylcarbinol — 43% bzw. 54% (Burton und Ingold) gegenüber 71% —, was zum Teil (vgl. aber auch S. 14f) an Einzelheiten des Verfahrens liegen mag. Doch wurden darüber keine Versuche angestellt. Mit Benzoesäure, p-Brombenzoesäure und p-Toluylsäure bildet der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, mit 3,4,5-Tribrombenzoesäure und Anthrachinon-β-carbonsäure feste Ester. Das Tribrombenzoat erscheint in sehr kleinen weißen Kristallen, die nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 124—125° schmelzen, der Anthrachinoncarbonsäureester in großen, flachen, gelben Tafeln vom Fp. 115° (aus Aceton). Sie wurden nicht weiter untersucht, da ihre präparative Darstellung den Vinylphenylcarbinolestern gegenüber keine Vorteile bot.

Das Vinyl-p-anisylcarbinol in reiner Form zu isolieren, glückte uns trotz wiederholter Versuche nicht. Schon die Darstellung des Anisylmagnesiumbromids bereitet Schwierigkeiten [21]). In mehreren Fällen gelang es uns weder das Bromanisol [22]), noch das Jodanisol [23]) mit dem Magnesium überhaupt zur Reaktion zu bringen. Man kann sie durch Zugabe einiger Tropfen Jodäthyl einleiten oder dadurch, daß man das Magnesium vor Zugabe des Äthers im völlig trockenen Kolben den Dämpfen eines Körnchens Jod aussetzt. Die gelbe ätherische Lösung, die wir nach der Zersetzung der Grignardverbindung erhielten, färbte sich mit der Zeit, besonders im Licht, dunkler. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein gelbrotes Öl, das sich selbst bei 6 mm Druck nicht unzersetzt destillieren ließ.

1. Es wurde wie beim Bromtoluol in größerer Konzentration als üblich gearbeitet [24]). In einem 500 ccm Rundkolben wurden zu 6 g Magnesium, 20 ccm abs. Äther und 30 ccm einer Lösung von 47 g Bromanisol in 140 ccm Äther einige Tropfen Jodäthyl zugegeben. Nachdem die Reaktion eingesetzt hatte, ließen wir den Rest des Bromanisols vollends zufließen. Während der ganzen Dauer des Versuchs wurde Wasserstoff durchgeleitet. Zum Schluß wurde noch längere Zeit gelinde erwärmt, dann die schmutziggrüne Flüssig-

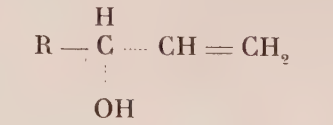
[19]) Rast, B. **55**, 1051 [1922].
[20]) Burton und Ingold, Soc. **130**, 915 [1928].
[21]) Im Gegensatz zu E. Späth und Ph. Sobel, M. **41**, 79 [1920].
[22]) Dargestellt nach A. Michaelis und L. Weitz, B **20**, 49 [1887].
[23]) Dargestellt nach Fr. Reverdin, B. **29**, 997 und 1900 [1896].
[24]) H. Gilman und Mac Cracken, Am.Soc. **45**, 2463 [1923].

keit in einen 2 Liter-Kolben umgegossen und mit Äther auf etwa 600 ccm verdünnt. Hiezu kamen unter starker Kühlung tropfenweise 10 g Acrolein in 100 ccm Äther. Jeder Tropfen rief unter lebhaftem Zischen einen gelben Niederschlag hervor, der sich zu Beginn noch löste, später aber sich als dicker Brei absetzte. Nach der Zugabe von Eis und Schwefelsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gewaschen und über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach vorsichtigem Abdunsten des Äthers blieb ein gelbrotes Öl, das bei 18 mm fraktioniert wurde.

Bei 60—90° als Vorlauf teils farbloses, teils gelblich gefärbtes Öl. Von 110° an begann sich der Kolbeninhalt zu zersetzen. Im Kühlrohr traten Wassertropfen auf und das übergehende Öl war tiefbraun gefärbt. Im Kolben verblieb viel zäher, harziger Rückstand.

2. In einem kleinen Rundkolben wurden 1,4 g Magnesium mit einem Körnchen Jod erwärmt und nach 5 Minuten 12 g Jodanisol in 40 ccm abs. Äther zugegeben. Hatte die Reaktion erst einmal eingesetzt, so ging sie von selbst weiter unbeschadet einer weißen, pulvrigen Abscheidung von schwer löslicher Grignardverbindung. Zum Schluß wurde wieder einige Zeit erwärmt, dann auf das dreifache Volum verdünnt und unter guter Kühlung 2 g Acrolein in 10 ccm Äther zugetropft. Aussehen und Verhalten des Reaktionsproduktes vor und nach der Zersetzung waren dieselben wie beim vorigen Versuch. Auch hier traten bei der Destillation des roten Öles etwa bei 110° (18 mm) Wasserdämpfe auf, während gleichzeitig stark gefärbte Tropfen übergingen. Bei 6 mm erhielten wir ebenso ein geringes rot gefärbtes, zersetztes Destillat (40—50°) neben unverändertem Jodanisol und viel Rückstand.

Diese überraschende Zersetzlichkeit des Vinyl-anisyl-carbinols müssen wir wohl auf zwei Faktoren zurückführen, die Neigung des Vinylrests zu Polymerisation[25]) und die Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls. Diese nun sind ihrerseits bedingt durch die Festigkeit, mit der das dritte Radikal (Anisyl) am Carbinolkohlenstoffatom haftet. Ist diese groß,



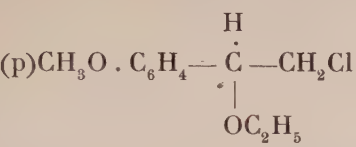
so wird C nicht mehr so viel Partialvalenz übrig haben, die Bindung von Vinyl und Hydroxyl wird gelockert, sie werden reaktionsfähiger. Setzen wir für R nacheinander Phenyl, p-Tolyl, p-Anisyl, lassen wir also die Haftfestigkeit[26]) in der angegebenen Reihenfolge zunehmen, so bewegen sich die Ausbeuten der Alkohole in entgegengesetztem Sinn — 71% : 43% (bzw. 54%) : 0% — d. h. je fester das Aryl sitzt, desto leichter polymerisiert sich das betreffende Carbinol. Dabei ist es

[25]) Vgl. die Polymerisation von Acrolein (Moureu und Dufraisse, C.r. **169**, 621 [1919]), von Vinylacetat (Staudinger, Frey und Starck, B. **60**, 1782 [1927]) u. a. Dort finden wir auch die beim Vinylanisylcarbinol beobachtete Lichtempfindlichkeit wieder.

[26]) S. Skraup und Freundlich, B. **55**, 1075 [1922]; J. v. Braun, B. **56**, 2165 [1923]; A. Schönberg, A. **436**, 205 [1924]; K. Kindler, A. **450**, 3 [1926].

zunächst gleichgültig, in welchem Stadium des Reaktionsprozesses diese Umwandlung eintritt [27]).

Daß auch die OH-Gruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, beweist das Auftreten von Wasser beim Erhitzen des Vinylanisylcarbinols. Im Einklang damit steht die von Späth und Sobel [28]) gemachte Feststellung, daß sich der Chlormethyl-[p-methoxyphenyl]-carbinol-äthyläther



nicht destillieren läßt. Er geht unter Abspaltung von Äthylalkohol über in das α-[p-Methoxyphenyl]-β-chloräthylen. Eine analoge Wasserabspaltung bei unserem Carbinol würde zu einem substituierten Allen führen. Ein solcher Körper scheint aber nicht existenzfähig zu sein, jedenfalls ist uns kein asymmetrisches aromatisches Allen bekannt. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Reaktion zu hochpolymeren Produkten führt.

Den Versuch, gleich in der ätherischen Lösung den noch unreinen Alkohol durch Veresterung abzufangen, machten wir nicht, da uns ein derartiger Ester (vorausgesetzt, daß er überhaupt so zu erhalten wäre) für kinetische Untersuchungen nicht zuverlässig genug erschien.

[27]) Nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis eines Verfahrens, nach dem durch Zusatz von 1 % Schwefel die Polymerisation von Vinylverbindungen verhindert werden kann (C. 1930 II, 3080). Die obigen Gedankengänge werden dadurch nur dann berührt, wenn sich erweisen sollte, daß die Polymerisation bei den drei in Frage stehenden Carbinolen nicht bloß graduell herabgesetzt, sondern tatsächlich in gleicher Weise verhindert wird.

[28]) M. **41**, 79 [1920].

Die Umlagerung.

In der eingangs erwähnten Arbeit haben Meisenheimer und Schmidt gefunden, daß die Umwandlung des Carbinolesters der p-Nitrobenzoesäure in den Zimtester bei der Temperatur des siedenden Xylols (137°) genügend rasch verläuft, um bequem verfolgt werden zu können. In derselben Größenordnung liegt auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Estern mit anderen Säuren. Das war von vornherein wohl zu erwarten, jedoch keineswegs gewiß, da sich die im einzelnen Falle sicher individuelle Wirkung der in der Nebenreaktion entstehenden Säure nicht voraussehen ließ. Daß die Säurekatalyse in der Tat eine außerordentliche, bis jetzt aber noch nicht zu übersehende Rolle spielt, ließ sich durch Versuche deutlich zeigen (vgl. z. B. Tabelle 19 u. 20). Auch von der Beschaffenheit der Ester ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig, wenn auch nicht in so hohem Maße. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ließ sich völlige Übereinstimmung der einzelnen Präparate nie verwirklichen, was seinen Grund in der Anwesenheit geringfügiger, nicht zu beseitigender Verunreinigungen hat, die die Entstehung der katalysierenden Säure fördernd oder hemmend beeinflussen.

Carbinolester der Tribrombenzoesäure.

E_1: dargestellt aus einer nach dem alten Verfahren von Sudborough durch Umfällen aus kaltem Methanol gewonnenen Säure vom Fp. 234—236° (Kristalle leicht braun gefärbt); gereinigt durch dreimaliges Umlösen aus abs. Alkohol. Fp. 70,5 bis 73,3°; K zwischen 4 u. $5 \cdot 10^{-2}$. (Umlagerungstemperatur 137°, Zeit in Stunden).

E_2: aus reiner, farbloser Säure (Fp. 239°), ebenso die folgenden Ester. Dreimal aus abs. Alkohol umgelöst. Fp. 74,7°; K = 2,2—$4{,}1 \cdot 10^{-2}$.

E_3: dreimal abs. Alkohol. Fp. 74,2°; K = 2,7—$4 \cdot 10^{-2}$.

E_4: einmal Amylalkohol, dreimal Aceton-Alkohol bzw. Aceton-Wasser,, einmal reines Aceton. Fp. 74,3—74,9°; K = 3—$4 \cdot 10^{-2}$.

E_5: Ebenso. Fp. 74,4—74,9°; K = $4 \cdot 10^{-2}$.

E_6: Aus reiner Säure und im Stickstoffstrom dargestelltem Carbinol[29]). Dreimal aus reinem Aceton. Fp. 75,4—75,6°; K = 2,9—$5{,}6 \cdot 10^{-2}$.

E_7: Aus den durch mäßiges Einengen der Mutterlaugen von E_1, E_2, E_5 und E_6 gewonnenen zweiten Kristallisationen zusammen mit dem Rest von E_3 durch dreimaliges Umlösen aus Aceton. Fp. 75,2—75,5; K = 3,3—$4{,}3 \cdot 10^{-2}$.

[29]) Wird die Luft nicht ausgeschlossen, so ist das Vinylphenylcarbinol verunreinigt durch schwer zu entfernendes Methyl-phenylcarbinol, Meisenheimer und Link, A. **479**, 239 [1930]; vgl. Meisenheimer und Schlichenmaier, B. **61**, 2034 [1928].

Es zeigt sich also, daß nicht etwa das reinste Präparat (E_6) die geringste Autokatalyse aufweist, sondern im Gegenteil gerade die stärkste, während der unreine E_1 durchgehend einen ungefähr monomolekularen Verlauf vortäuscht, allerdings mit einer Geschwindigkeit, die etwa das Mittel darstellt aus Anfangs- und Endgeschwindigkeit von E_6.

Zur Umlagerung wurden 0,1—0,2 g des Esters in starkwandige Präparatengläser von 15 cm Länge und 5 mm lichter Weite eingefüllt. Diese Röhren wurden zuvor alle in gleicher Weise gereinigt, nämlich einen halben Tag in frisch bereitete Bichromat-Schwefelsäure gelegt, dann fünfmal mit destilliertem Wasser gespült, ½ Stunde in verdünnter Sodalösung ausgekocht und wieder fünfmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank blieben sie bis zur Verwendung im Exsiccator über Phosphorpentoxyd. Beim Einfüllen ist darauf zu achten, daß keine Substanz an der Rohrwand hängen bleibt, da diese beim Abschmelzen sich zersetzen und den zu untersuchenden Ester verunreinigen würde. Man verwendet deshalb ein Trichterchen mit langem Hals, das man sich durch Ausziehen eines Reagenzglases herstellt. Bei den Versuchen im Hochvakuum verfuhren wir in folgender Weise: Nach dem Einfüllen wurde das Röhrchen etwa 5 cm vom oberen Rand weg zu einer kräftigen Kapillare ausgezogen, an die Pumpe angeschlossen und die Kapillare, wenn das gewünschte Vakuum erreicht war, in der Sparflamme eines Bunsenbrenners zum Zusammenfließen gebracht, zu einer Öse umgebogen und abgeschmolzen. Die Öse diente zur Aufnahme eines Drähtchens, mit dem das Glas an dem umgebogenen Ende eines starken Eisendrahts festgemacht wurde, der im Steigrohr des Heizkolbens hing. Dieser war ein flaschenförmiger, weithalsiger Schliffkolben von etwa 1 Liter Inhalt, in dem mehrere Proben neben einander erhitzt werden konnten. Außer der Zeitersparnis hatte das noch einen anderen Vorteil. Die einzelnen Glieder einer Versuchsreihe unterlagen so völlig denselben Bedingungen, was nicht in dem Maße der Fall war, wenn man die Röhrchen in der Apparatur von Schmidt[30]) nacheinander einzeln in ein Schwefelsäurebad brachte, das durch Xyloldämpfe geheizt wurde. Denn mit wechselndem äußerem Luftdruck änderte sich auch die Siedetemperatur des Xylols.

Um einen Anhalt zu bekommen für die Größe der Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch solche Temperaturschwankungen bedingt waren, wurde zu Beginn und zu Ende jedes Versuchs — bei Dauerversuchen auch zwischendurch — der Barometerstand abgelesen. Er schwankte zwischen 720 und 744 mm, die Temperatur entsprechend von 137,0—137,8. Eine Druckdifferenz von 3 mm verändert also die Siedetemperatur um 0,1° und hat bei einem Tempe-

[30]) Siehe dort die nähere Beschreibung!

raturkoeffizienten von 2,5 eine Unsicherheit der Reaktionsgeschwindigkeit von rund 1% zur Folge, soweit diese durch Temperatureinflüsse verursacht ist.

Nach der gewünschten Zeit wurden die Röhrchen rasch abgekühlt, 1 cm über dem geschmolzenen Ester abgesprengt und dieser durch vorsichtiges gelindes Erwärmen zum Ausfließen auf ein Uhrglas gebracht, mit Impfkristallen tüchtig verrieben und bis zur völligen Erstarrung in einen Exsiccator über P_2O_5 gestellt. Die Schmelzen kristallisieren sehr langsam. Meist ist nach 2—3 Tagen alles erstarrt. Man erkennt das daran, daß beim Kratzen mit einem Spatel die weiße Masse vom Glas absplittert und sich staubfein pulverisieren läßt. Dieses fein zerriebene Kristallmehl wird in Schmelzpunktsröhrchen von etwa 1,5 mm Weite, die unten gleichmäßig abgerundet sind, eingefüllt und mit einem dünnen Glasstäbchen festgepreßt, da sonst die Schmelze von äußerst störenden Luftblasen durchsetzt ist. Die Röhrchen werden oben abgeschmolzen, nachdem man die an der Erhitzungsstelle etwa anhaftende Substanz durch vorsichtiges Erwärmen vertrieben hat.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde dieselbe Apparatur verwendet, wie sie in der Arbeit von Meisenheimer und Schmidt beschrieben ist. Ein zylindrisches, zwischen Asbestschichten mit einem Heizdraht umwickeltes Gefäß enthielt die Badflüssigkeit (Wasser, für Temperaturen oberhalb 98° Glycerin). Ein elektrisch betriebener Rührer sorgte für den Temperaturausgleich des Bades. Die zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen wurden durch kleine Gummiringe (aus Schläuchen von entsprechender Dicke) am Thermometer befestigt und so weit in das Gefäß eingesenkt, daß sich die Substanz zwischen den beiden vorn und hinten in der Umhüllung ausgesparten Fenstern befand. Von hinten her wurde mit einer geeignet abgeblendeten Lampe beleuchtet. Als Schmelzpunkt wurde immer die Temperatur angegeben, bei der eben das letzte Kristallflitterchen sich in der Schmelze löste. Sie ließ sich bei genügend langsamem Erhitzen, wenn man — natürlich nur in der Nähe des Schmelzpunkts — die Temperatur pro Minute um höchstens 0,1° steigerte, meistens auf 0,1—0,05° genau bestimmen. In zahlreichen Fällen jedoch traten in der Schmelze nicht einzelne gut zu beobachtende Kristallsplitter auf, sondern es blieb ein Schleier, dessen Verschwinden sich bestenfalls auf ½° genau angeben ließ. Die in folgenden Tabellen als Schmelzpunkte angegebenen Werte stellen die wahrscheinlichsten der aus 4—6 Einzelbestimmungen ermittelten Temperaturen dar. Es sind also keine eigentlichen Mittelwerte, denn bei der Beurteilung wurde etwaigen Zufälligkeiten und Besonderheiten Rechnung getragen. Ein häufig auftretender Fall war z. B. der, daß einzelne größere Kristallsplitter auf den Boden des Röhrchens herabsanken, was wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der

Ester einen zu hohen Schmelzpunkt vortäuschte, in besonderem Maße, wenn das Röhrchen unten spitz zulief.

Bei den uns vorliegenden Estern fanden wir, daß sich die nach dem Erstarren wiederholten Schmelzpunkte (Fp. II und Fp. III) — umgekehrt wie bei Schmidt — vielfach schlechter beobachten und reproduzieren ließen als die der frischen Substanz. Ein Grund dafür wird unten gegeben.

I. Umlagerung des Tribombenzoats.

Aufnahme der Schmelzkurve: Vinylphenylcarbinolester-Zimtester.
(Tab. 2. [S. 32] Fig. 1 II [S. 22]).

Wegen des schlechten Kristallisationsvermögens der Ester ließ sich das Schmelzdiagramm nicht durch Aufnahme von Erstarrungskurven herstellen, wie ja auch bei den Umlagerungsprodukten auf die thermische Analyse verzichtet werden mußte. Wir verfuhren deshalb in folgender Weise: Genau abgewogene Mengen beider Ester wurden in einem Schälchen auf dem Drahtnetz über einem Sparbrenner vorsichtig zusammengeschmolzen, dann mit einem reinen Glasstäbchen ein kleiner Impfkristall von jedem der beiden Ester mit der Schmelze tüchtig verrieben, die so gleichzeitig gut durchmischt wurde. War das Gemisch nach ein- bis zweitägigem Stehen im Exsiccator erstarrt, dann wurde es möglichst fein gepulvert und verrieben. Um exakte Werte zu bekommen, bestimmten wir den Schmelzpunkt an mindestens vier Proben. Hat man die nötige Vorsicht walten lassen, so braucht man nicht zu fürchten, infolge Überhitzung zu hohe Werte zu finden. Und selbst wenn dies der Fall wäre, würde sich der Fehler wieder kompensieren, da ja die Zusammensetzung der Umlagerungsprodukte auf dieselbe Weise bestimmt wurde. Die gebrauchten Schmelzpunktsröhrchen wurden etikettiert und zur Bestimmung von Fp. II aufbewahrt.

Da sich, wie oben ausgeführt, die einzelnen zur Anwendung gelangten Präparate des Carbinolesters durch ihre Reinheit und somit durch ihre Schmelzpunkte sehr unterschieden, war es wiederholt nötig, den Gang der Schmelzkurve zu berichtigen. In Tab. 2 beziehen sich Nr. 1—12 auf E_1 (73,3°), Nr. 13—26 auf E_2 (74,7°) und Nr. 27—30 auf E_6 (75,6°). Bei der Auswertung wurden die Schmelzpunkte der Umlagerungsgemische auf die Kurve des angewandten Esters bezogen.

Bei der Aufstellung des Schmelzdiagramms ergaben sich mehrere Anomalien. Da der Zimtester (im folgenden mit Z bezeichnet) wesentlich leichter kristallisiert als der Carbinolester (C), hatten wir die

Schmelzen anfangs nur mit letzterem angeimpft und auch so völlig erstarrte Gemische erhalten. Bei der Bestimmung ihres Schmelzpunkts aber bekamen wir in der Gegend des Eutektikums sehr stark streuende Werte (Tab. 2, Nr. 5, 6, 7). Außerdem erhielt die Kurve ein ganz unwahrscheinliches Aussehen durch einen Anstieg um nahezu 11° im Intervall von 34,2 bis 36,6% Z (Nr. 21 u. 22). Die Erklärung brachte dann die Wiederholung der Schmelzpunkte dadurch, daß die Werte von 28—35% Z-Gehalt (Nr. 19—21) höher lagen als bei der ersten Bestimmung und mit befriedigender Genauigkeit den zu erwartenden Verlauf des ansteigenden Asts der Schmelzkurve ergaben. Wir hatten es hier also mit einer Unterschreitung des Eutektikums zu tun. Während wir jedoch zuerst geneigt waren, diese Erscheinung lediglich dem Umstand zuzuschreiben, daß durch das Impfen mit C allein zunächst keine Keime des unterkühlbaren Z in der Schmelze vorhanden waren und somit nicht das eutektische Gemisch, sondern lediglich C auskristallisierte [31]), glauben wir jetzt, dies Verhalten anders erklären zu müssen. Denn nicht nur die erwähnten Zusammensetzungen, bei denen man eine solche Schmelzpunktsverschiedenheit als Unterschreitungserscheinung ansehen könnte, gaben einen erhöhten zweiten Schmelzpunkt, sondern noch sehr viele Gemische sowohl auf dem absteigenden Ast der Kurve wie auf dem ansteigenden bis zu etwa 50% Z (Tab. 2, Nr. 15—18; Tab. 5, Nr. 3, 8—17; Tab. 6, 2—5 u.s.f.), während bei höherem Z-Gehalt dann häufig der umgekehrte Fall eintrat, daß nämlich Fp. II niedriger lag als Fp. I, sofern die Proben nicht längere Zeit vor der Wiederholung gelagert worden waren (z. B. Tab. 4, Nr. 17; Tab. 5, Nr. 18; Tab. 7, Nr. 8 u.s.f.).

Es ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Verhältnisse beim Schmelzen in beiden Fällen verschieden sind. Bei der ersten Bestimmung liegt im allgemeinen, wenn das Gemisch völlig erstarrt war, ein feines Pulver vor. Die Kriställchen werden sich bei steigender Temperatur in der eutektischen Schmelze ohne Verzögerungserscheinungen lösen. Beim Wiedererstarren wird dagegen eine mehr oder weniger starke Entmischung eintreten, die abhängig ist von der Keimzahl und der Kristallisationsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten. Ist z. B. die Keimzahl von C klein, so werden sich im Laufe der Zeit einzelne größere Kristalle bilden, (wahrscheinlich sogar teilweise auf Kosten des eutektischen Gemisches), die beim Wiederschmelzen sich wesentlich langsamer lösen, da die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Kristall und Schmelze längerer Zeit bedarf als im Falle eines gut durchmischten, staubfeinen Pulvers. Die Gefahr, zu hohe Werte zu finden, liegt vor, man muß deshalb sehr langsam und vorsichtig erhitzen. Jedenfalls dürften die so verursachten

[31]) Ähnlich wie es Giraud (Rev.Mét. **2**, 297 [1905]) bei Cu-Cu_2O-Gemischen nachgewiesen hat, zitiert nach P. Goerens, Einführung in die Metallographie, Halle (Saale) 1915, 2. Aufl. S. 45 f.

Ablesefehler 0,3° nicht übersteigen. Umgekehrt treten bei den Z-reicheren Schmelzen viele Keime auf, die aber unter den vorliegenden Bedingungen nur langsam zu wachsen scheinen, so daß eine große Anzahl winziger Kriställchen in das Eutektikum eingebettet ist. Denn man erhält, wie bereits erwähnt, häufig recht schlecht zu beobachtende verschleierte Schmelzen. Doch auch hier ist die Fehlergrenze bei weitem nicht so groß, daß die gefundenen Abweichungen darunter fallen könnten. Es ließe sich bei diesen ganz kleinen Kristallen auch an die Schmelzpunktsänderung durch Einflüsse der Oberflächenenergie denken [32]), doch dreht es sich auch dabei höchstens um wenige Zehntel Grade.

In Fig. 1 stellt Kurve II die Werte für die Ester der Tribrombenzoesäure dar. Wir haben es zu beiden Seiten des Eutektikums mit einer zweifachen Reihe von Schmelzpunkten zu tun (Kurve ab und a'b'). Diese Erscheinung läßt sich wohl nur so deuten, daß sowohl von C als auch von Z mehrere Formen existieren, je eine stabile und eine oder mehrere instabile, die miteinander kombiniert obige Kurven geben [33]). Und zwar müssen die höher verlaufenden — im Einklang mit unseren Versuchen — den stabilen Formen zukommen, da diese aus thermodynamischen Gründen den kleineren Dampfdruck, dem zufolge auch die geringere Löslichkeit besitzen. Daß kein reines Zweistoffsystem vorliegt, geht schon aus der Tatsache hervor, daß der Auftaupunkt frischer Proben bei 48°, also um fast 15° niedriger liegt als das Eutektikum der beiden stabilen Formen, während man ihn nach einjährigem Lagern, wenn der instabile Ester in den stabilen übergegangen ist, bei etwa 60° findet (Tab. 2 Nr. 16). Die Annahme einer einzigen instabilen Z-Form (II b') kann die Lage der eutektischen Linie bei 48° nur dann erklären, wenn die Verschiedenheit der beiden Formen nicht nur kristallographischer, sondern chemischer Natur ist. Wir haben dann zwei Isomere, deren Gemische Schmelzpunktsdepression zeigen, und aus diesem Grund auch finden wir in Fig. 1 zahlreiche Punkte unterhalb der Linie II b' liegen.

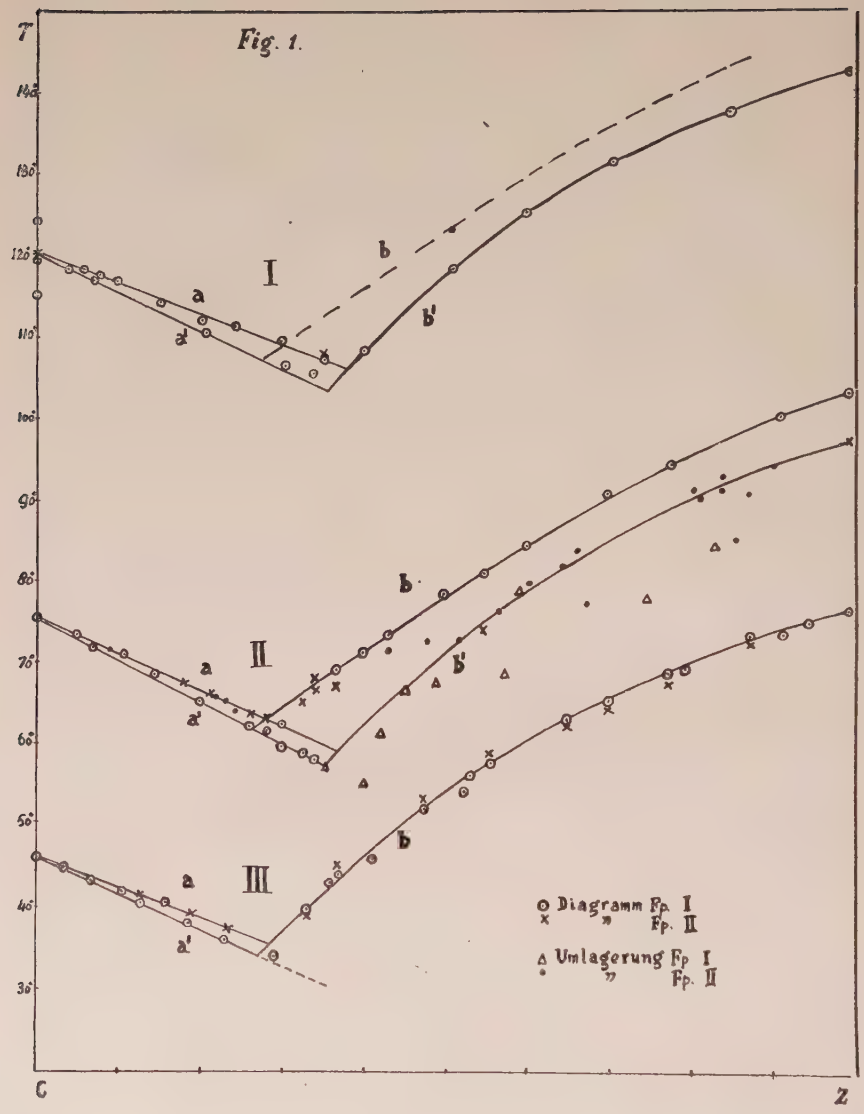
Den Kurventeil II a könnte man sich ja auch aus II a' so entstanden denken, daß der Z allein in einer instabilen Form auskristallisiert und sich dann in die stabile umwandelt. Diese stabile Form müßte man dann — die Gültigkeit des Raoult-van't Hoff'schen Gesetzes vorausgesetzt — als dimolekular annehmen, was prinzipiell keine Schwierigkeiten bereiten würde [34]). Doch wäre die Änderung

---

[32]) Vgl. F. Meissner, Ph. Ch. **110,** 169 [1920].

[33]) Ähnliche Fälle stellen dar das Eisen-Kohlenstoff-System, in dem instabiler Zementit und stabiler Graphit auftreten (C. Benedicks, C. 1908 I, 2065), sowie die von H. Lautz (Ph. Ch. **84,** 633 [1913]) aufgenommenen Schmelzdiagramme einer Anzahl organischer Substanzen, die in instabilen und stabilen Formen auftreten können.

[34]) Über die Frage der Polymerisation bei polymorphen Formen vgl. K. Schaum, A. **462,** 197 ff. [1928] („Chem. Polymorphismus I b"). In einer



dimeren Form tritt z. B. p'-Methylchalkon auf (Weygand, A. **469**, 232 [1929]), vielleicht auch Resorcin (Lautz, Ph. Ch. **84**, 618 [1913]).

des Schmelzpunkts — bei 25% Z z. B. nur 0,9° entsprechend 1,7% — hiefür zu gering. Außerdem müßte die Umwandlungsgeschwindigkeit im Abschnitt II a' ebenso groß sein wie im Abschnitt II b'. Sie ist aber in allen Fällen ganz erheblich kleiner. Wir müssen deshalb, schon aus Gründen der Analogie mit dem Anthrachinoncarbonsäureester [35]) auch für C polymorphe Formen annehmen. Daß es bis jetzt nicht glückte, ihrer habhaft zu werden, spricht nicht gegen ihre Existenz. Wir haben auch keine besonderen Versuche in dieser Richtung angestellt. Die niedriger schmelzenden Präparate, etwa E_2, E_4 oder E_5 für die isolierte instabile Form anzusehen, halten wir uns nicht für berechtigt, da sich bei ihnen ihm reinen Zustand keine Differenz zwischen Fp. I und Fp. II feststellen ließ. Der Verlauf der Kurven II a und II a' läßt vermuten, daß der Umwandlungspunkt der beiden Formen in der Nähe des Schmelzunkts von C liegt. Ohne Zuhilfenahme des Polarisationsmikroskops dürfte es deshalb schwer sein, sie von einander zu unterscheiden. Dagegen läßt sich eine instabile Form von Z unmittelbar nachweisen. Der stabile Ester schmilzt bei 103—103,5°, sein Auftaupunkt liegt bei 95°. Wiederholt man den Schmelzpunkt nach 5 Minuten, so findet man ihn bei 94—98° bzw. 95—98°, nach 20 Minuten ist er aber schon wieder auf 103,5° angestiegen. Die 98°-Form hat also eine beträchtliche Umwandlungsgeschwindigkeit. Bei genügend langsamem Erhitzen von frischen Umlagerungsgemischen vollzieht sich die Umwandlung während des Schmelzens. Man beobachtet dann bei einer Temperatur, die wesentlich niedriger liegt als der normale Schmelzpunkt, eine weitgehende Klärung der Schmelze, es bleibt ein Schleier, der sich allmählich wieder verdichtet und — bisweilen gut erkennbar — in die Nädelchen des stabilen Z übergeht.

Zum Vergleich mit den Tribrombenzoaten sind die Kurven der entsprechenden Ester der Anthrachinoncarbonsäure (Tab. 25) und der p-Nitrobenzoesäure (S c h m i d t) in Fig. I mit eingezeichnet. Dabei zeigt sich zunächst, daß sich bei ihnen das Verhalten der Tribrombenzoesäureester wiederholt, auf dem absteigenden Kurvenast zwei Reihen Schmelzpunkte zu bilden. Bemerkenswert ist die Parallelität der analogen Abschnitte, die sich bei den p-Nitro- und Tribrombenzoaten auch auf den ansteigenden Ast erstreckt (II b und III b). Andererseits läuft die Kurve des Anthrachinonesters I b' der instabilen Kurve II b' parallel. Es läßt sich deshalb vermuten, daß auch der Z-Ester der Anthrachinoncarbonsäure nicht nur in einer Form auftritt.

Eine solche Folgerung ist nichts weiter als die Anwendung der Vorstellung der „korrespondierenden Formen“ [36]) auf diese Ester.

[35]) Schon S c h a u m (A. **411**, 193 [1916]) hat darauf hingewiesen, daß Reihen ähnlich gebauter Verbindungen (z. B. Cl-, Br-, CN-, OH-Essigsäure) häufig Polymorphismus zeigen.

[36]) W e y g a n d , B. **62**, 563 [1929].

Eine Andeutung einer II b entsprechenden höher liegenden Kurve I b lieferte der Schmelzpunkt eines Gemisches mit 50,9% Z. Der erste Wert 118,1° liegt auf der unteren Kurve, während die Wiederholung 123,2° bzw. 122,4° ergab.

Über die Art des Polymorphismus bei den C- und Z-Estern d. h. über die Frage, ob er physikalischer Natur — nur durch die Verschiedenheit der Raumgitter bedingt — ist, oder chemischer, also Polymerie oder Isomerie darstellt, läßt sich auf Grund der vorliegenden Versuche nichts Bestimmtes aussagen [37]). Interessant wäre ein Studium schon deshalb, weil in den verschiedenen Formen der Zimtester möglicherweise Stereoisomere vorliegen. Daß die Grenzen gerade zwischen Äthylenstereomerie und Polymorphismus fließend sind, haben die Arbeiten von Dufraisse [38]) und insbesondere von Weygand [39]) erwiesen. Diese Autoren konnten zeigen, daß die bei 65° und 81° schmelzenden Formen des β-Methoxy-benzal-acetophenons (β-Methoxychalkons) labile cis-trans-Isomere darstellen, während die korrespondierenden Formen der Äthoxyverbindung sich monotrop di- bzw. polymorph verhalten. Weitere Grenzfälle sind z. B. das Dijodbenzalacetophenon (Dufraisse), gewisse Nitrostilbenderivate [40]) und besonders eine Reihe von Bamberger [41]) studierter Hydrazone, für die auf Grund ihres spektralen Verhaltens Stereoisomerie anzunehmen ist, z. B. Nitroformaldehydrazon, das in zwei Formen auftritt:

α (cis) Fp. 75—76° β (trans) Fp. 85—86°

Durch Wasser und Alkohol wird α in β, durch Benzol, Chloroform, Ligroin β in α umgewandelt.

Die Verfolgung unseres Zieles in dieser Arbeit, die kinetische Untersuchung der Umlagerung des Carbinolesters, wurde beim Tribrombenzoat durch das Auftreten der verschiedenen Formen nicht gestört, da wir auf dem absteigenden Ast des Schmelzdiagramms außer in einem einzigen Fall (Tab. 2, Nr. 28) immer zuerst auf die instabile Kurve II a' und erst nach monatelangem Stehen auf die stabile II a kamen und da der Zimtester meist nach kurzer Zeit schon in die stabile Form übergegangen war. Der Umsatz ließ sich also in nahezu sämtlichen Fällen gut ermitteln. Anders beim Anthrachinoncarbonsäureester. Dort erhält man zwar auf dem ansteigenden Ast ebenfalls eindeutige Werte. Dagegen kristallisieren die C-reicheren Schmelzen in unkontrollierbarer und undurchsichtiger Weise.

[37]) Vgl. indessen das auf S. 21 Gesagte!
[38]) C. r. **170**, 1262 [1920]; C. 1920 III, 189; C. 1927 I, 271 und 1294.
[39]) A. **469**, 228 [1929]; A. **472**, 143 [1929]; B. **62**, 562 [1929].
[40]) Pfeiffer, J. pr. Ch. [2] **109**, 191 [1925].
[41]) B. **34**, 2001 [1901].

A. Umlagerung ohne Lösungsmittel.

1. Bei Atmosphärendruck.

Der Ester wurde in einem durch einen Kork verschlossenen Reagenzrohr erhitzt. Sehr bald schon zeigte sich eine rasch fortschreitende Gelbfärbung der Schmelze, verbunden mit dem Auftreten eines deutlichen Geruchs nach Benzaldehyd. Die Schmelze wurde sehr zäh und erstarrte nicht mehr ganz.

Die Versuche sind in Tab. 3 wiedergegeben. x ist die aus dem Schmelzdiagramm ohne weiteres in Molprozent abgelesene Menge des gebildeten Zimtesters, K die Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der Formel für monomolekulare Reaktionen:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x}$$

wobei c = 100 und t die Zeit, gemessen in Stunden, ist.

Bei der Betrachtung der Werte von x und K muß berücksichtigt werden, daß der Schmelzpunkt des untersuchten Gemisches durch eine ganze Reihe von Zersetzungsprodukten gedrückt wird, daß also die tatsächlich entstandene Menge Zimtester hinter den angegebenen Werten zurückbleibt. Ein Blick auf Nr. 6 und 7 zeigt unmittelbar den gewaltigen Einfluß der Zersetzung.

Wird der Zimtester für sich bei Luftzutritt erhitzt, so erleidet er ebenfalls eine Veränderung. Eine Probe zeigte beim Erhitzen auf 137,5° nach 4,25 Stunden den Fp. 101,8°, nach 8,25 Stunden 100,6°, nach 11 Stunden 99° und nach 21 Stunden 90,5°. Wurde der Ester dagegen in einem auf 1 mm Druck evakuierten Rohr erhitzt, so änderte sich auch nach 21 Stunden der Schmelzpunkt nicht und der Ester blieb geruchlos. Zimtalkohol geht bekanntlich durch Oxydation an der Luft in Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers über in Zimtaldehyd, bei stärkerer Oxydation in Zimtsäure und weiter in Benzaldehyd. Ein ähnliches Schicksal scheint der Zimtester zu haben. Damit wäre dann auch das Auftreten des Benzaldehydgeruchs erklärt.

Um diese Luftoxydation auszuschließen, wurde der Carbinolester künftig in evakuierten Röhren umgelagert bei einem Druck von 0,5—1 mm.

2. Umlagerung im Vakuum.

Tab. 4 enthält die Versuche mit E_1, Tab. 5 solche mit E_2. Es zeigt sich, daß die Art der Reaktion sowohl als ihre Geschwindigkeit von Präparat zu Präparat verschieden sind. Während E_1 keinen Gang seiner untereinander allerdings nicht sehr schön übereinstimmenden Konstanten aufweist, wird die Umlagerung von E_2 deutlich auto-

katalysiert. Wie E_2 verhalten sich auch alle übrigen Präparate mit dem Unterschied, daß die Stärke der Katalyse wechselt (Tab. 8). Die Vermutung einer spezifischen Wirkung der Gefäßwand wurde widerlegt (Tab. 6 u. 7). Der Ester wurde einmal in Glas umgelagert, das andere Mal in Platinröhrchen, die in Glasröhren eingeschmolzen wurden. Die Versuche zeigen — im Gegensatz zu Schmidt —, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit ein nennenswerter Einfluß des Gefäßmaterials nicht vorhanden ist (vgl. z. B. Nr. 4 und 9 der Tab. 6 mit Nr. 4 und 10 in Tab. 7).

B. Umlagerung in Lösungsmitteln.

Umgelagert wurde in Bomben von durchschnittlich 5 ccm Inhalt. Röhren aus Jenaer Geräteglas oder gewöhnlichem starkem Glas wurden wie üblich mit Bichromat-Schwefelsäure, dann mit verdünnter Sodalösung gereinigt, nach dem Trocknen an beiden Enden zu Kapillaren ausgezogen, mit Alkohol und Äther durchgespült, dieser durch sorgfältig getrocknete Luft vertrieben und schließlich die Kapillaren in etwa 5 cm Abstand von der Röhre abgeschmolzen. Nach der Benützung wurden die Bomben durch je dreifaches Spülen mit warmem Benzol, Alkohol und Äther gereinigt.

Die Esterlösung wurde dargestellt durch Abwägen einer bestimmten Menge Substanz in einem Meßkölbchen und Auffüllen bis zur Marke. Zum Füllen der Bomben wurden die Kapillarenenden abgeschnitten, 2—3 ccm Lösung aufgesaugt, das obere Ende abgeschmolzen, die Röhre umgedreht und über der Sparflamme des Bunsenbrenners Lösungsmittel und Ester sehr vorsichtig von der Abschmelzstelle der anderen Kapillare weggetrieben, damit keine Zersetzungsprodukte entstehen. Die zugeschmolzene Bombe wurde in ihrer ganzen Länge mit einem Mantel aus Kupferdrahtnetz umwickelt zum Wärmeausgleich und zum Schutz bei etwaigem Zerspringen und dann in das Xylolbad eingehängt. Als Beginn der Umlagerung wurde der Zeitpunkt notiert, wenn nach raschem Anheizen die Dämpfe der Badflüssigkeit die Bombe ganz umspülten, was sich leicht beobachten läßt. Nach beendeter Umlagerung wurde die Lösung in ein 10 ccm-Erlenmeyerkölbchen entleert und der Ester nach Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator mit Impfkristallen verrieben.

In Tab. 9 bis 16 sind die Versuche zusammengestellt. Für die Wahl der Lösungsmittel war maßgebend ihre Flüchtigkeit, die eine Trennung vom Reaktionsprodukt ohne Erhitzen erlauben mußte, ferner ihre chemische Natur und damit zusammenhängend ihre physikalischen Eigenschaften. Zur Anwendung kamen n-Pentan, Amylen, gewöhnliches und thiophenfreies Benzol, Äthylbromid, Äthyläther, Aceton, Acetonitril und Nitromethan. Von der Benützung von Alkoholen oder Estern war nach dem früher Gesagten abzusehen.

C. Umlagerung unter Zusatz eines Katalysators.

Meisenheimer und Schmidt hatten festgestellt, daß bei längerem Erhitzen ihres Vinylphenylcarbinolesters freie p-Nitrobenzoesäure in nachweisbarer Menge sich bildet und zwar wächst diese ungefähr proportional der Erhitzungsdauer. Versuche, bei denen von vornherein Säure zum Ester zugesetzt wurde, bestätigen die Annahme, daß die Autokatalyse der Umlagerung durch das Auftreten dieser Säure bedingt ist. Ebenso hatte sich gezeigt, daß Hydrochinon stark katalysiert. Dies wurde nachgeprüft und bestätigt.

$^1/_{10}$ molare abs. ätherische Lösung von E_6 mit 1 Mol % Hydrochinon wurde im Xylolbad erhitzt. Das Umlagerungsprodukt war deutlich verfärbt, nach dem Erstarren grün.

Nach 2 Std.	x = 7,60 %	100 K = 3,9	(unkat. 0,7)
4,25	10,8	2,7	

Feuchtigkeit scheint eher eine hemmende als eine beschleunigende Wirkung auszuüben. Doch wurde darüber nur ein qualitativer Versuch angestellt.

Zu etwa 0,1 g E_7 wurde in das Röhrchen ein Tropfen destillierten Wassers gegeben, die Luft durch Stickstoff verdrängt und evakuiert. Nach sechsstündigem Erhitzen im Xylolbad zeigte die leicht klebrige Substanz den Fp. 67,4 ± 0,05°, x = 16,5 %, 100 K = 3,0 gegenüber 3,5 beim reinen Ester E_7, 3,3 bei E_6 und 3,0 bei E_4.

Für die Beurteilung des Reaktionsverlaufs war es erforderlich, die Rolle der katalysierenden Säure festzustellen. Es galt also, die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch bekannte Mengen Säure kennen zu lernen. Gleichzeitig sollten die Schmidt'schen Beobachtungen bestätigt werden. Die Versuche wurden im verdünnten und im unverdünnten System angestellt, wobei wir die Lösungsmittel, die Säuren und ihre Konzentration änderten. Um die nicht erfaßbare Größe der Luftoxydation völlig auszuschließen, wurden bei diesen Serien die Umlagerungsröhrchen viermal mit reinem Stickstoff gefüllt und dann auf etwa 0,001 mm Druck evakuiert.

Die Ergebnisse, die weiter unten noch des näheren behandelt werden sollen, sind in den Tabellen 17 bis 24, sowie in Fig. 2 zusammengestellt. Die Beschleunigung der Reaktion ist abhängig von der angewandten Säure und ihrer Konzentration. Bemerkenswert ist jedoch, daßder spezifische Einfluß artfrem der Säuren mit der Zeit verschwindet (z. B. Tab. 20, m-Brombenzoesäure), so daß ihre Kurven schließlich in die der Tribrombenzoesäure gleicher Konzentration einmünden. In Lösung ist zwischen p-Nitro- und Tribrombenzoesäure kein Unterschied festzustellen (Tab. 22 und 23, je Nr. 2 und 3).

Auffallend ist die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Versuchen in benzolischer Lösung (Tab. 21), die sich schon bei den Serien ohne Säurezusatz (Tab. 13) gezeigt hatte. Der wahrschein-

liche Wert der Geschwindigkeitskonstante bei Zusatz von 1% Säure ist 0,012, für die unkatalysierte Reaktion 0,010. Ganz unerklärlich sind deshalb die Werte Nr. 8—11, nach denen bei einer zehnmal geringeren Säurekonzentration K um nahezu 40% größer ist. Die Kontrollversuche Nr. 12—15 scheinen aber dafür zu sprechen, daß diese starke Katalyse nicht auf Rechnung der zugesetzten Tribrombenzoesäure zu setzen ist. Nr. 13 und 15 geben die zu erwartende Größe von K Nr. 12 fällt nicht entscheidend ins Gewicht, da die Anfangskonstanten oft abnorm hohe Werte zeigen. Dagegen ließe sich Nr. 14 nur durch die Annahme einer Zersetzung infolge einer zufälligen Verunreinigung erklären.

II. Umlagerung des Anthrachinon-β-carbonsäureesters.

Aufnahme der Schmelzkurve: Vinylphenylcarbinolester-Zimtester.

(Tab. 25. Fig. 1 I [S. 22]).

Ebenso wie bei den Tribrombenzoaten mußte die Kurve durch Bestimmung der Schmelzpunkte bekannter Gemische aufgenommen werden. Der Ester A_1 schmolz längs der Kurve I a'. Die Ester A_2 und A_3 dagegen gaben, auch wenn die einzelnen Glieder in der gleichen Weise vorbehandelt wurden (Nr. 20—25), streuende Werte, die teils auf I a, teils auf I a', teils dazwischen lagen. Daraus geht hervor, daß die Keime der beiden in Frage kommenden Formen sehr beständig sind, und weiterhin, daß diese neben einander existieren können und ihren Schmelzpunkt gegenseitig drücken. Die Ergebnisse der Versuche mit A_2 und A_3 sind deshalb mit einem großen Faktor der Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grunde wurde auch auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet.

A_1 wurde in Glasröhren bei 1 mm Druck (Tab. 26) und in Benzollösung wechselnder Konzentration (Tab. 27) umgelagert. Es ergab sich dasselbe Bild wie beim Tribrombenzoesäureester: deutliche Autokatalyse des unverdünnten Esters, dagegen nicht in Lösung, ferner keine Änderung der Geschwindigkeitskonstante bei variierender Konzentration.

Eine große Anzahl von Versuchen mit dem Ester A_2, bei denen er in den verschiedensten Lösungsmitteln (Benzol, Aceton, Nitromethan usw.) verschieden lang (3—90 Std.) und verschieden hoch (99°, 109° und 138°) erhitzt wurde, gab Umlagerungsprodukte, die zwischen 115° und 119° schmolzen. Dies legte zunächst die Vermutung nahe,

daß sich gar nicht der Zimtester, sondern ein anderer, unbekannter Körper bildet, der nicht an der Umlagerung teilnimmt, oder aber, daß sich ein Gleichgewicht einstellt zwischen Carbinol- und Zimtester. Dieses würde bei 5—10% bzw. um 50% Z liegen. Beide Möglichkeiten wurden durch Versuche ausgeschlossen.

a) A_2 wurde in 0,1 molarer Lösung in Nitromethan 7 Std. auf 109° erhitzt. Die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibende kristallisierte Substanz schmolz bei 119°. Eine Mischprobe mit Zimtester schmolz oberhalb 126°. Hätte eine neue Verbindung vorgelegen, so wäre der Schmelzpunkt der Mischprobe niedriger gewesen als 119°.

b) Reiner A_2 wurde bei 0,5 mm Druck im Glasrohr 48 Std. im Xylolbad erhitzt. Das Umlagerungsprodukt hatte den Fp. 136,5°, was einem Umsatz von 81,7 % entspricht. Der reine Ester lagert sich also fortschreitend um wie der Tribrombenzoesäureester. Hätten wir es hier nun mit einem (sehr langsam sich einstellenden) Gleichgewicht zu tun, so müßte es jenseits von 80 % Z liegen. Daß es aber durch so verschiedenartige Lösungsmittel in übereinstimmender Weise so stark verschoben würde, ist unglaubhaft.

c) 0,1 g eines Gemisches von 45,5 % Carbinolester und 54,5 % Zimtester wurden in 3 ccm thiophenfreien, trockenen Benzols gelöst (etwa m/10 Lösung) und 24 Std. auf 138° erhitzt. Der Fp. vorher war 121,0°, nachher 127,1°. Er zeigt also Fortgang der Umlagerung an.

d) Eine heiß gesättigte Lösung von Z (Fp. 143,0°) in Aceton (weniger als $^1/_{10}$ molar) wurde im Xylolbad erhitzt. Fp. nach 7 Std. 140,9°, nach 31 Std. 140,0°. Der Ester war deutlich dunkler gefärbt. Das merkwürdige Verhalten der Umlagerungsprodukte kann also nicht durch Annahme eines Gleichgewichtes in dem betreffenden Bereich erklärt werden, da ein solches sich auch von der Seite des Zimtesters her (d) und von Gemischen aus (c) hätte einstellen müssen.

Da die Versuche mit Anthrachinoncarbonsäureester ohnedies abgebrochen wurden, gingen wir der Erklärung dieser Erscheinung, die wie erwähnt, nur in Lösungsmitteln auftrat, nicht weiter nach.

Auf eine Erscheinung soll noch hingewiesen werden, die der Klärung bedarf. In zahlreichen Versuchsserien fanden wir einen zum Teil sehr stark erhöhten Anfangswert der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 4, Nr. 2 u. 3; 6 Nr. 2; 7 Nr. 1; 9 Nr. 5; 12 Nr. 3; 15 Nr. 1 u. 2; 16 Nr. 1; 22 Nr. 1; 23 Nr. 1; 26 Nr. 1 u. 2). Diese Abweichungen können nicht durch Ablesefehler bedingt sein, obwohl diese am Anfang die Größe von K stark beeinflussen. Dafür sind sie zu groß. Wir finden sie bei mehreren Präparaten des Tribrombenzoesäureesters, beim Anthrachinoncarbonsäureester, in einigen Lösungsmitteln, aber nicht regelmäßig (Tab. 5 u. 9). Es ist möglich, daß diese Anomalie mit dem Vorhandensein der verschiedenen Formen zusammenhängt, in welcher Weise jedoch, läßt sich ohne weitere Versuche nicht sagen.

Erläuterungen zu Fig. 2.

Kurve I: 1% m-Brombenzoesäure, Tab. 20, experimentelle Werte ———o———

Kurve II: 1% Tribrombenzoesäure, Tab. 17, mit den Konstanten der Tab. 28 (S. 47), nach Gleichung (11) (S. 46) berechnet, experimentelle Werte ———x———

Kurve III: 1% p-Nitrobenzoesäure, Tab. 19, theoretische Kurve wie bei II berechnet, exp. Werte ----o----

Kurve IV: E_1, Tab. 4, theor. Kurve nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen (S. 25), exp. Werte ———·———

Kurve V: E_6, Tab. 8, Nr. 10—15, theor. Kurve nach Gleichung (4) (S. 44) . . . . . .

Kurve VI: E_3, Tab. 6 u. 7, theor. Kurve wie bei V, Pt - ——— - ———o———, Glas - ——— - — x —

Kurve VII: E_2, Tab. 5, theor. Kurve wie bei V, ----△----

Kurve VIII: A^1, Tab. 26, theor. Kurve wie bei V, ——. . .——. . .——

Kurve IX: E_5 in Benzol, Tab. 13, $\frac{m}{5}$ ——x——, $\frac{m}{20}$ ———o———

Kurve X: E_4 in Äther, Tab. 9, $\frac{m}{5}$ ----x----, $\frac{m}{20}$ ----o----

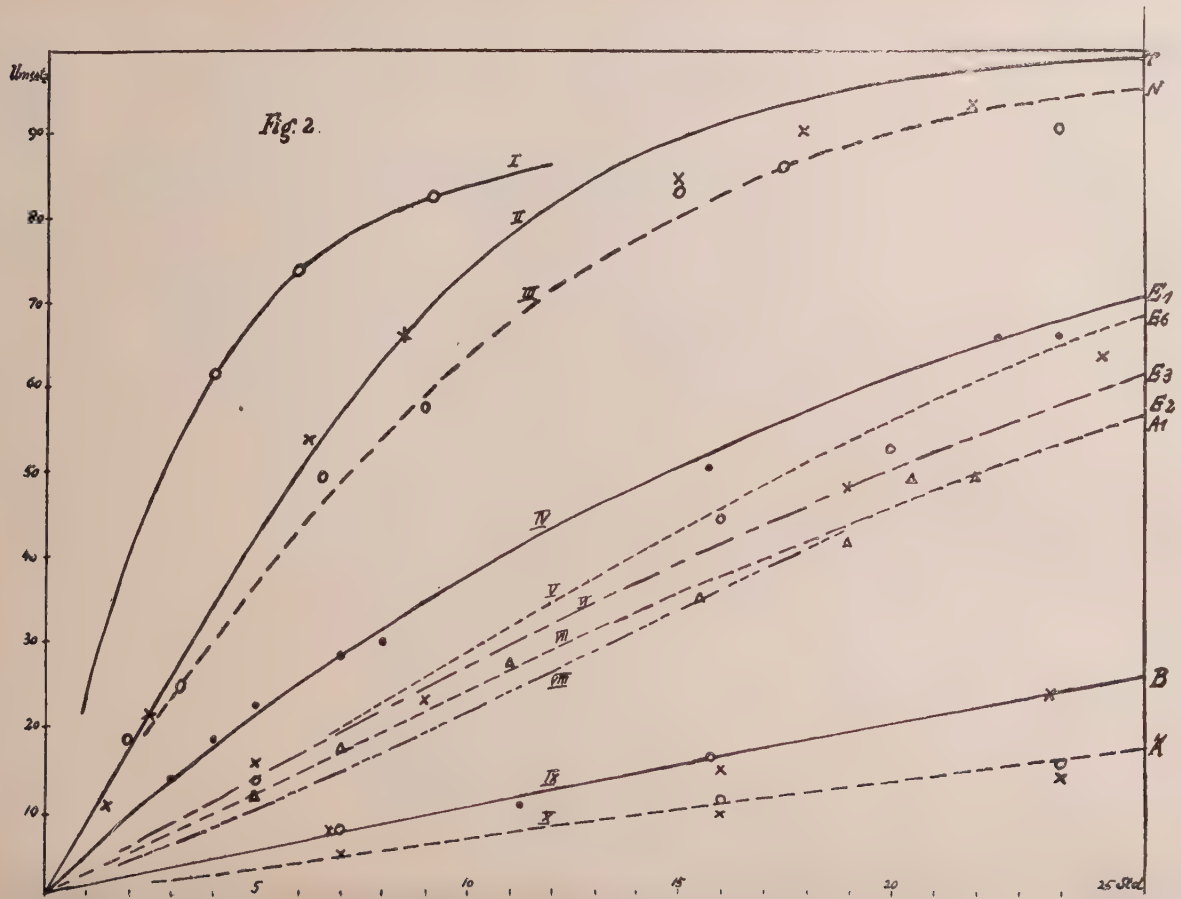


Fig. 2.
Umsatz
90
80
70
60
50
40
30
20
10
5
10
15
20
25 Std.
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
T
N
E1
E6
E3
E2
A1
B
K

Tabelle 2.

Schmelzdiagramm: Vinyl-phenylcarbinolester — Zimtester der Tribrombenzoesäure.

Nr	Carb. Ester	% Zimt-Ester	Fp. I	Fp. II	Fp. III
1	E_1	**0**	73,3 (−0,1) [42]		
2		10,0	69,5 (+0,1)		
3		20,0	65,4 (+0,05)		
4		27,0	60,8 (−0,1; +0,3)		
5		29,0	61,2 (±0); 62,1 (—0,1)		
6		30,0	59,6; 61,8; 61,1; 62,6		
7		33,0	64,6; 65,6 (—0,2)		
8		40,0	71,0 (±0)		
9		50,0	78,7 (+0,5)		
10		60,0	84,3 (+0,1)		
11		70,0	91,0 (+0,3)		
12		100,0	103,7 (+0,3; −0,7)	95—103,5 [43] 95—98 [44]	94—98 [44]
13	E_2	6,58	71,8 (±0,05)	71,9 (+0,1)	
14		14,24	68,6 (−0,3)	68,9 (±0,1)	
15		18,00	66,8; **67,5** [45]	67,6 (±0)	
16		18,74	66,6 (±0) [46]	67,5 (±0,3)	
17		21,23	65,1 (±0); **65,8**	66,2	
18		26,18	62,4 (−0,3)	63,5 ca	
19		28,26	61,7 (+0,1); **63,3**	63,1; 64,2 (+0,6)	64,2 (−0,2)
20		32,73	59,2 (±0,05)	62,4; 63,8; 64,6	64,0; 65,0; 66,3
21		34,24	58,3 (+0,2)	66,5; 67,0; 68,0	66,2; 68,1
22		36,65	69,0	66 ca; 70 ca	67,0
23		40,32	69,1 (±0,2); 72,0 ca	69 ca; 71,5	71 ca
24		54,67	78,5 ca; 80,9 (+0,7)	81,1; 80,9 (+0,4)	74,0 ca
25		77,74	94,5 (+0,1; —0,5)	94,7 (±0,3)	
26		91,44	100,6 (±0,1)	100,6 (+0,1)	
27	E_3	5,00	73,3 (±0,05)	73,5 (+0,2)	73,5
28		10,73	71,0 (+0,1) [47]	71,1 (+0,1)	
29		43,27	73,4 (+0,1) [47]	73,3 (+0,5)	
30		55,23	81,2 (−0,2)		

[42]) **Auftaupunkt 48 °.**
[43]) Nach 20 Minuten.
[44]) Nach 5 Minuten.
[45]) Fett gedruckte Werte sowie Fp. II nach einem Jahr.
[46]) **Auftaupunkt 60±1 °.**
[47]) Nach 12 Wochen unverändert.

Tabelle 3.

Umlagerung von E_1 in Glasröhren bei 737 mm (zu S. 25).

Nr.	Std.	Um ag. Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	1	137,1	71,7		4.4	4,5
2	2		70,0		8,7	4,7
3	3		66,8		16,7	6,1
4	4		63,3		24,5	7,0
5	6		54,0			
6	24	137,0	75,8 [48])			
7	27		72,4 [48])			

Tabelle 4.

Umlagerung von E_1 in Glasröhren bei 0,5—1 mm Druck (zu S. 25).

1	0		73,3 (−0,1)	73,6		
2	0,5	136,9	72,3 (−0,4)	72,4 (±0,3)	2,7	5,48
3	1	136,9	71,5 (±0,4)	71,5 (+0,2)	4,9	5,04
4	1,5	136,9	71,0 (+0,1)	71,0 (+0,1)	6,1	4,19
5	2,5	136,9	69,3 (±0,3)	69,2	10,4	4,39
6	3	136,6	67,9 (±0,2)		14,0	5,03
7	3,5	137,2	67,1 (±0,1)	67,5	16,1	5,02
8	4	136,6	65,9 (±0)		18,7	5,18
9	5	136,6	64,15 (±0,05)		22,5	5,10
10	5,5	137,3	64,8 (+0,2)	65,0	21,2	4,33
11	7	136,9	61,3 (±0,2)	62,3	28,5	4,8
12	8	136,6	60,7 (+0,4)		29,8	4,42
13	15,75	137,4	78,2		50,6	4,48
14	17	137,3	79,4 (+0,8)	73 ca	52,4	4,37
15	20	137,3	(68,4) [49])	82,8 (±0,3)	57,9	4,33
16	22,5	137,4	87,9 (±0,1)	86 ca	66,0	4,85
17	24	137,4	88,1 (±0,2)	83,8	66,2	4,52
18	51,5	136,6	100,8	91,5 ca	92,1	4,93

Tabelle 5.

Umlagerung von E_2 in Glasröhren bei 1 mm Druck (zu S. 25).

1	0		74,7	74,6 (±0,1)		
2	1	136,8	73,8 (±0,1)	73,6	2,2	2,22
3	2	136,8	72,3 (+0,1)	72,7 (±0)	5,4	2,77
4	2,5	136,7	72,1 (±0,05)	72,15	5,8	2,39
5	3		71,4 (±0,1)	71,7	7,5	2,60
6	5	136,8	69,6 (±0,1)	69,6 (+0,1)	11,8	2,51
7	6	136,8	68,1 (±0)	68,1 (+0,1)	15,0	2,71
8	7	136,7	66,8 (±0,1)	67,8 (±0,3)	17,8	2,81

[48]) Die Schmelze ist sehr zäh, gelb gefärbt und riecht nach Benzaldehyd.
[49]) Vgl. S. 20.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp I	Fp. II	Umsatz x	100 K
9	11	136,5	61,8 (±0,1)	63,7 (±0,2)	27,7	2,95
10	13,5	136,5	(58,8 ca)	64,4 (±0,2)	30,1	2.65
11	14,5	136,5	(56,7)	65,2; 63,8; 67,5	31,3 ca	2,6
12	15,5	136,6	(57,0 ca)	67,7 (±0,2)	34,9	2.77
13	19	136,8	(61,4 ca)	72,5 (±0,3)	42.0	2.87
14	20,5	136,8	77,8 (±0)	78,0 (±0,4)	49,9	3,37
15	20,5	136,8	(60,3 ca)	77,6 ca	49,6	3,34
16	22	136,7	(67,5 ca)	77,5 ca	49,5 ca	3,1
17	24	136,8	(66,5 ca); 81 ca	78 ca; 82,0 ca	55,0	3,3
					56,0	3,4
18	28	136,7	84,5 (−1,1)	80,0; Fp III 87 ca	60,6	3,33
19	31	136,7	87,2 (−1,0)	88 ca; 81,8	64.9	3,38
20	46	136,7	(84,4); 97,1 (±0,3)	(88,8: 89,8); 97,0 Fp III 97,5	83,4	3,90
21	47,5	136,8	98,2 (+0,2)	(85,2 ca) 98,2 (±0,6)	85,8	4,11
22	55	136,6 (±0,1)	97,8 (−0,1; +0,2)	98,5; (91,5)	85,0	3,45

Tabelle 6.

Umlagerung von E_3 bei 1 mm Druck — **1. in Glasröhren** (zu S. 26).

1	0		74,2	74,2 (−0,1)		
2	5	136,6	67,7 (+0,1) −67,7 [50])	68,5 (±0,1)	16,0	3,49
3	9	136,6	64,2 (±0,1)	65,8 (±0,2)	23,0	2,90
4	15	136,6	55,2−66,2 (±0,2)	67,2; 70,0 (±0,5)	34,2	2,79
5	19	137,2	(63,7 ±0,2) −64,0 ca	66,5 (+1)	48,0	3,44
6	25	137,2	(74,5); 86,7 (+1,4)	81,5; 83,5; 87,5	64,0	4,09
7	27,5	137,2	(79,2) −80,5 ca	83,3 (±0,2)	58,5	3,2
8	28,75	136,5	(77,5 ca); 88,2 [51])	87,8; 89,5; 85,2	66,4	3,80
9	52,5	137,3	101,1 (+0,15) −99,3	99,9	90,3	4,44
10	75	137,2	101,7 (−0,1)		94,7	3,92

Tabelle 7.

2. in Platinröhren.

1	2,5	137,2	71,3 (−0,1)	71,8 (−0,1)	7,7	3,21
2	5	137,2	68,9 (−0,1)	69,0 (−0,1; +0,2)	13,4	2,83
3	8,5	137,4	63,6 (−0,2)−63,6[50])	65,5 ca	24,1	3,25
4	15	136,7	(53,6 ca) −67,0	67,1 (±0,2)	34,0	2,77
5	16	137,4	(59,7 ±0,1) −74,6	74,5 (−0,6; +0,3)	44,9	3,73
6	20	136,8	(66,9) −80,0	80,0 (±0,5)	53,5	3,83
7	24	136,8	85,4 (+0,1)	85,1 (+0,9)	62,0	4,03
8	28	136,8	(74,5; 77,5) 88,8 (±0,2)	84,3; 89,5 ca	67,6	4,02
9	49	137,4	99,7 (±0)	99,9	89,4	4,58
10	52,5	137,2-3	100,3 (±0,1)	100,0 (−0,2); 94,0 ca	90,8	4,53
11	70	136,9 −137,2	102,0 (+0,1; −0,3)		95,5	4,43

[50]) Die nach dem Strich stehende Zahl gibt den Fp. der Substanz an nach einer Lagerung von 48 Wochen. Nach derselben Zeit wurde Fp. II bestimmt.
[51]) Nach 48 Wochen 88,4.

Tabelle 8.

Umlagerung bei 1 mm Druck in Glasröhren (zu S. 26).

Nr.	Ester	Std.	Umlag.-Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	E_4	0		74,9			
2		7,5	137,4	65,4 (+0,2)		20,5	3,06
3		24	137,7	(78,8); 84,2 (−0,9)	78,9; 79; 79,5ca	60,0	3,82
4		49	137,4−7	(<94); 98,8 (±0,1)	91,0 ca	87,1	4,18
5		70	137,7	101,4 (±0,3)		94,0	4,0
						(±0,6)	(±0,14)
6	E_5	0		74,9			
7		24	138,2−0	84,7 (±0,2)	80,1	60,9	3,91
8		49	138,1	99,5; 98,6 [52])	99,5; 98,6 [52])	86,6	4.10
9		70	138,1	101,4 (+0,5)		94,0	4,02
10	E_6	0		75,5 (±0,1)	II 75,6 III 75,5		
11		3	137,4	71,7 (−0,2) −71,6[53])	71,8	8,2	2,86
12		6	137,4	66,6 (±0,2) −66,7		17,9	3,29
13		21,25	137,4	83,3 (±0,1)	72,5 ca; 78 ca	58,6	4,18
14		28	137,4	(78,2ca) −92,9 [54])	92,9	75,3	5,0
15		48	137,4	(88,8); 101,2 (−0,1; +0,7) [55])		93,2	5,60
16	E_7	0		75,5 (+0,1)	75,3 (−0,1)		
17		3	137,7	71,0 (−0,2)	71,7 (−0,2)	9,5	3,33
18		5	137,7	67,3 (±0,1) − 67,6[56])	68,3 (±0)	16,2	3,53
19		9	137,5	61,6 (±0,1) −62,4	62,6 (+0,3; −0,1)	28,1	3,67
20		15	137,6	(58,5ca) −71,5ca	II 70,7 (±0,2) III 74,3 (±0,2) [57])	44,5	3,92
21		23,5	137,6	86,5 (−0,1); <72	86,5 (±0,1)	63,7	4,31

Tabelle 9.

Lösungsmittel: über Natrium getrockneter Äther.

$^1/_5$ molare Lösung: 0,950 g E_4 in 10 ccm Lösung.

Nr.	Std.	Umlag.-Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	7	137,4	72,8 (+0,4); 73,5 (+0,1)	72,8 (±0,1)	5,0	0,73
2	16	137,1-2	70,45 (±0)	70,6	9,8	0,64
3	24	137,2	68,6 (+0,2; −0,1)	68,1 (+0,5)	14,2	0,64
4	90	137,2-4	(<80); 93,7 (±0,3) [58])	(81; 84) 93−94	76,4	1,60

[52]) Nach 43 Wochen.
[53]) Nach dem Strich: nach 20 Wochen, ebenso Fp. II.
[54]) Schmelze geruchlos, bleibt klebrig.
[55]) Schmelze schwach verfärbt, geruchlos, kristallisiert rasch von selbst.
[56]) Zahl hinter dem Strich und Fp. II: nach 12 Wochen.
[57]) Fp. III nach 12 Wochen.
[58]) Bleibt lange klebrig.

$^1/_{20}$ molare Lösung: 0,475 g E_4 in 20 ccm Lösung.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp I	Fp. II	Umsatz x	100 K
5	7	137,7	70,6 (−0,1)	70,6 (+0,1)	9,6	1,44
6	16	137,5	69,7 (+0,3) −69,6 [59])	69,65 (±0,05)	11,5	0,76
7	24	137,4	67,8 (+0,2) −67,8	68,2 (±0)	15,8	0,72
8	48	137,4-5	(59,0) −64,2 (+0,1)	61,0 ca	29,8	0,74
9	112	137,4-7	82,1 (±0,1) −82(±0,5)	76,5 ca	56,8	0,79

$^1/_{30}$ molare Lösung: 0,2375 g E_4 in 15 ccm Lösung.

10	24	137,6-1	67,8 (±0,1)	68,15 (±0,05)	15,8	0,72
11	48	137,1	61,2 (+0,3)	63,5 (±0,1)	28,8	0,71
12	94	137,1	(66,5 ca); 74,7 (±0,2) −74,8 ca [60])	Schleier	45,2	0,64

Tabelle 10.

Lösungsmittel: n-Pentan.

Das Kahlbaum'sche Präparat aus Petroleum wurde zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure, je einmal mit angesäuerter Permanganatlösung und verdünnter Natronlauge und dreimal mit destilliertem Wasser geschüttelt, erst über Chlorcalcium, dann über Natrium getrocknet und destilliert. Die bei 36,0—36,5° übergehenden Anteile wurden aufgefangen und über Natrium aufbewahrt.

$^1/_{30}$ molare Lösung: 0,2375 g E_4 in 15 ccm Lösung.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	22	137,3—4	71,9 (±0,1)	72,0 (±0,1)	7,0	0,33
2	45,5	137,3	64,1 (+0,1)		23,1	0,58
3	94	137,4	(52 ca; 55 ca); 71,0	Schleier	39,7	0,54

$^1/_{30}$ molare Lösung: 0,23775 g E_6 in 15 ccm Lösung.

4	16	137,3—5	72,6 (±0,2)	73,0 (±0,2)	6,1	0,40
5	20	137,4	72,1	72,3 (±0,1	7,2	0,38
6	24	137,3—6	70,0	70,2	11,4	0,50
7	41	137,6—7	65,8 (+0,2) [61])	66,55 (±0,05)	19,8	0,54
8	63	137,6—7	63,6 (±0,1) [61])		24,2	0,44

[59]) Zahl hinter dem Strich: nach 25 Wochen.
[60]) Nach 23 Wochen.
[61]) In den Bomben weißer Beschlag, soweit die Flüssigkeit reichte. Lösung trüb. Der Niederschlag ist keine Säure.

Tabelle 11.

Lösungsmittel: Nitromethan.

Kahlbaum-Präparat mit Fraktionieraufsatz destilliert, die bei 102° völlig konstant übergehenden Anteile verwendet.

$^1/_{10}$ molare Lösung: 0,475 g E_4 in 10 ccm [62]).

Nr	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp II	Umsatz x	100 K
1	3	137,7	93,0 (±0,3) [63])		ca 75,0	46
2	7,5	99,0	71,6 (±0,2) [64])	71,3 (−0,1)	7,8	1,11
3	16	99,0	68,0 (±0,1) [64])	68,0	15,3	1,04

Tabelle 12.

Lösungsmittel: Aceton (aus der Bisulfitverbindung).

$^1/_{20}$ molare Lösung: 0,2375 g E_4 in 10 ccm.

1	3	137,8	63,0 (±0,2) [65])	64,0 (+0,3)	25,3	9,73
2	16,25	137,7−5	94,9 (±0,2) [65])		78,9	9,57

Für die folgenden Versuche war das Aceton frisch destilliert worden (Fraktionieraufsatz). Es ging innerhalb 0,1° konstant über. Im Kolben blieb ein geringfügiger Rückstand eines roten Öls.

$^1/_{10}$ molare Lösung: 0,7125 g E_4 in 15 ccm.

3	1	137,8	71,6 (±0,3)	71,6 (+0,2) [66])	7,6	7,90
4	2	137,8	69,5 (±0,2)	69,4	12,3	6,56
5	7	137,9	68,1 (+0,2; −0,1) [67])		35,5	6,26
6	24	99,1	72,9 (±0,1)	73,0	4,7	0,205
7	43	99,1−2	71,0 (±0,1)	71,4 (−0,1)	8,7	0,211

[62]) Das Lösungsmittel wurde nach beendeter Umlagerung im Exsiccator über Ätzkali abgedunstet.
[63]) Braun gefärbt, schmierig.
[64]) Kristalle gelb gefärbt.
[65]) Leicht verfärbt.
[66]) Fp. II nach einer Woche, Fp III nach 22 Wochen: 71,6.
[67]) Leicht verfärbt, klebrig.

Tabelle 13.

Lösungsmittel: Benzol (über Natrium getrocknet).

$^1/_5$ molare Lösung: 0,950 g E_5 in 10 ccm

Nr.	Std.	Umlag.-Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	6,75	137,1	71,8 (±0) −71,6 [68])	71,9 (±0,2) [68])	7,5	1,15
2	16	137,1	68,2 (−0,1) −69,0	68,8 (±0,2)	15,0	1,02
3	23,75	137,1	63,6 (−0,1; +0,2)	64,7 (±0,2)	24,0	1,15
4	48	137,1	73,2 (±0)	73,2	43,0	1,17

$^1/_{10}$ molare Lösung: 0,475 g E_5 in 10 ccm.

5	7	137,5	71,6 (−0,4; +0,2)	71,7 (±0,1) [69])	7,5	1,11
6	23	137,4	64,5 (±0,2)	64,8 (±0)	22,3	1,10
7	24	137,5−6	64,3 (+0,3) −65,2 [69])	65,2 (±0)	22,8	1,08
8	48,25		80,2 (±0,3)		53,7	1,60
9	90	137,4	73,5 ca	92 ca	73 ca	1,4 −1,5

$^1/_{20}$ molare Lösung: 0,475 g E_5 in 20 ccm.

10	7	137,1	71,5 (−0,2)	71,6 (+0,1; −0,3) [70])	7,8	1,16
11	15,75	137,1	67,5 (±0,1) −68,2 [70])	68,1 (+0,1)	16,4	1,14
12	24	137,3	66,0 (+1,0)	66,3; 67,0 (−0,1)	19,4	0,90
13	30	137,1	63,7 (+0,4; −0,2)	63,8 (±0,2)	24,0	0,92
14	43	137,3−0	65,8 ca		32,2	0,90
15	90	137,3−0	82,2 ca	82,3 (±0,1)	56,8	0,93

Lösungsmittel: thiophenfr. Benzol (über Natrium getrocknet).

$^1/_{10}$ molare Lösung: 0,475 g E_4 in 10 ccm.

16	17,25	137,4	67,9 (±0,1)	68,0	15,5	0,98
17	24	137,4	65,3 (±0,2)	66,2 (±0,1)	20,7	0,97
18	49,5	137,4	72,5 ca; 76,5	77 ca	48,0	1,32

Tabelle 14.

Lösungsmittel: Äthylbromid.

Käufliches Äthylbromid (Kahlbaum) wurde mehrfach mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

$^1/_8$ molare Lösung: 0,475 g E_6 in 8 ccm.

1	14,5	137,3	66,2 (+0,1; −0,4)	66,9 (±0,1)	18,9	1,45
2	47	137,3	84,4 (±2) [71])		ca 60,4	ca 2,0

$^1/_{20}$ molare Lösung: 0,3562 g E_6 in 15 ccm.

3	7	137,5	70,8 (−0,1) [71])	70.75 (±0,05)	9,8	1,47
4	48	137,5−4	79,2 (±0,2)		52,1	1,53

[68]) Hinter dem Strich: Fp. nach 30 Wochen. Fp. II nach derselben Zeit.
[69]) Hinter dem Strich: Fp. nach 42 Wochen. Fp. II nach derselben Zeit.
[70]) Hinter dem Strich: Fp. nach 29 Wochen. Fp. II nach derselben Zeit.
[71]) Verfärbt.

Tabelle 15.

Lösungsmittel: Acetonitril.

Destilliert und die innerhalb 0,1° siedenden Anteile verwendet.

$^1/_{10}$ molare Lösung: 0,475 g E_6 in 10 ccm.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	2	109,0	73,0; 73,7 (±0,3)	74,0 (±0)	5,4	2,78
2	5,25	108,7	71,2 (±0,15)	72,2 (±0,2)	9,0	1,79
3	8	108,7	70,85 (±0,05)	71,6 (+0,1)	9,8	1,29
4	16	99,0	71,9 (−0,1)	72,6 (±0,1)	7,6	0,49

Tabelle 16.

Lösungsmittel: Amylen (s-Trimethyläthylen).

Das Amylen wurde dargestellt nach Frdl. III, 980 (D.R.P. 66866) aus Amylenhydrat durch Erwärmen mit krist. Oxalsäure. Es wurde nach dem Waschen über $CaCl_2$ getrocknet und im Kolonnenapparat fraktioniert. Der bei 37,0° konstant übergehende Anteil wurde verwendet.

$^1/_{10}$ molare Lösung: 0,475 g E_6 in 10 ccm Lösung.

1	2,66	137,3	73,8 (−0,1)	74,5 (±0,05)	3,8	1,45
2	16,5	137,9	72,0 (±0,2)	72,7 (±0,1)	7,4	0,47
3	24,25	137,9–5	70,35 (±0,1)	70,9	10,7	0,47
4	31	137,9–5	68,3 (±0,1)	69,3	14,6	0,51
5	50	137,9–3	66,9 (±0,2)	68,2 (±0)	17,6	0,39

$^1/_{20}$ molare Lösung: 0,1188 g E_6 in 5 ccm

6	24	137,2–4	70,5 (±0,1)	71,3 (±0)	10,4	0,46
7	48	137,2–6	66,5 (±0,1)	67,3 (+0,1)	18,4	0,42

Tabelle 17.

Umlagerung von E_6 in Glasröhren bei etwa 0,001 mm Druck.

Katalysator: 1 Mol% Tribrombenzoesäure[72]).

1	0		75,1 (+0,1)	75,0		
2	1,5	137,6	70,0 (+0,05)	70,4	10,4	7,32
3	2,5	137,6	64,4 (±0,2)	64,85 (±0,05)	21,5	9,75
4	6,25	137,6	(63,4 ±0,1)	(78 ca); 80,8 (±0,1)	53,8	12,35
5	8,5	137,6	87,5 (<78)	87,8 (<76) [73])	66,2	12,76
6	15	137,6	97,2 (−0,2; +1,1)[74])	90 ca	84,7	12,51
7	18	137,6	99,6 (+0,1) [74])	99,9	90,3	12,96
8	22,15	137,6	100,7 (±0,1 [75])		93,5	12,34

[72]) Zur Ermittlung des Umsatzes x wurde zu dem beobachteten Fp die durch den Säurezusatz bewirkte Depression $\triangle = 0{,}5$ ° zugezählt. Entsprechend bei allen folgenden Tabellen.

[73]) Fp. III nach einem Tag: 81,2.

[74]) Bleiben lange klebrig.

[75]) Kristallisiert rasch und vollkommen.

Tabelle 18.

Umlagerung von E_7 in Glasröhren bei etwa 0,001 mm Druck.
Katalysator: 0,5 Mol% Tribrombenzoesäure[76]).

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	0		75,35 (±0,05)	75,0		
2	4	137,8	64,1 (+0,6; −0,3)[74])	64,1 (−0,3)	22,6	6,41
3	6	137,7	70,4 (+0,1; −0,7)[74])	70,0 (±0,3)	39,2	8,29
4	9,2	137,8	(75,8); 78,3 (±0,3); 79,3 ca[74])		51,9	7,75
5	23	137,8	98,1 (−0,1; +0,5)	98,3 (±0,1)	86,0	8,55

Tabelle 19.

Umlagerung von E_7 in Glasröhren bei etwa 0,001 mm Druck.
Katalysator: 1 Mol% p-Nitrobenzoesäure[77]).

1	2	137,7	60,0 (+0,3; −0,1)	67,05 (±0,05)	18,4	10,17
2	3,25	137,7	62,8 (±0,1)		24,8	8,77
3	6,6	137,1	(61,1)	(68,4)[78]) 77,2 (±0,1)[78])	49,8	10,44
4	9	137,5	82,0 (±0,3)	82,1 (±0,1)	57,4	9,48
5	15	137,6	96,6 (−0,1; +0,8)	90 ca	83,4	11,97
6	17,5	137,6	97,6 (−0,1; +0,4)	93 ca; 98,5 (±0,5)	86,0 ±0,5	11,2 ±0,2
7	24	137,6	99,8 (−0,2)	100,0	90,8	9,94

Tabelle 20.

Umlagerung von E_7 in Glasröhren bei etwa 0,001 mm Druck.
Katalysator: 1 Mol% m-Brombenzoesäure[77])
Die Säure (aus der Sammlung des Instituts) wurde zweimal umkristallisiert.

1	4	137,8	(73); 84,6 (+1,0)	84,8 (−0,1; +0,5)[80])	61,5	23,86
2[81])	6	137,7	90,0; 91,8 (±0,4)		74,0	22,45
3[81])	9,2	137,8	96,1 (+0,1; −0,3); 94,7	90 ca	82,2	18,77
4	23	137,7	101,8 (−0,2)	101,5[80])	96,6	15,04

Tabelle 21.

Lösungsmittel: abs. Benzol (thiophenfrei).
Katalysator: 1 Mol% s-Tribrombenzoesäure[82]).

$^1/_{10}$ molare Lösung von E_6 und $^1/_{1000}$ molare Lösung der Säure: 0,475 g Ester und 3,6 mg Säure in 10 ccm.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp. I[83])	Umsatz x	100 K
1	5,75	137,5	71,1 (−1,0)	71,8	8,2	1,49
2	13,5	137,5	66,3 (±0,1)	67,3	17,8	1,45
3	19,5	137,5	64,6 (+0,1)	66,0	21,1	1.22
4	28	137,5	63,8 (−0,1; +0,2)	64,8	30,0	1,27

[76]) △ = 0,25 °.
[77]) △ = 0,5 °.
[78]) Nach 2 Wochen.
[79]) Nach 11 Wochen.
[80]) Nach 3 Wochen.
[81]) Bleiben sehr lang klebrig.
[82]) △ = 0,5 °.
[83]) Nach 16—17 Wochen.

derselbe Ansatz.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp. II [83])	Umsatz x	100 K
5	8	137,6—7	70,8 (±0,1)	71,2 (—0,1)	9,0	1,18
6	14	137,5—6	68,1 (±0,1)		14,2	1,09
7	49	137,6—9	74,7 (—0,1)		46,0	1,26

Katalysator: 0,1 Mol% Tribrombenzoesäure [84]):

1 ccm einer $\frac{m}{100}$ Lösung der Säure (= 0,36 mg) + 0,475 g E_6 zu 10 ccm.

8	3	137,4	73,2 (±0)	73,9 (+0,2)	5,0	1,71
9	5	137,4	71,7 (—0,1; +0,3)	72,85 (±0,05)	8,0	1,67
10	9	137,4—6	69,2 (—0,4)	69,7 (±0,2)	13,0	1,55
11	14	137,4—3	65,3 (—0,1; +0,3)	66,45 (±0,05)	20,7	1,66

derselbe Ansatz: 0,475 E_5 + 0,36 mg Säure in 10 mm Lösung [84]).

12	4	137,3	72,0—72,6 (±0) [85])	72,05 (±0,05)	6,2 [86])	1,60
13	5,5	137,3	72,1 (±0) —72,4 (+0,1)	71,8	6,0 ±0,6	1,1 ±0,15
14	15,5	137,3	64,6 —65,4 (+0,1)	66,4 (±0,1)	20,6	1,49
15	18	137,3	66,7 (+0,1) —66,8	67,7 (+0,05)	17,9	1,10

Tabelle 22.

Lösungsmittel: abs. Äther.

Katalysator: 1,0 Mol% Tribrombenzoesäure.

0,475 g E_6 + 3,6 mg Säure in 10 ccm. ($\frac{m}{10}$ E_6) [87]).

1	5	137,0	70,4 (±0,1)	70,6 (±0,2)	9,6	2,02
2	15	137,0	69,1 (—0,1; ±0,3)	69,3 (±0,2)	12,2	0,87
3	24	137,0	66,0 (±0,1)	66,4 (±0,4)	18,4	0,85
4	52	137,0	71,5 (±0,5)	71,5 ca	41 ca	1,0 ca

Tabelle 23.

Lösungsmittel: abs. Äther.

Katalysator: 1,0 Mol% p-Nitrobenzoesäure.

0,475 g E_6 + 1,7 mg Säure in 10 ccm ($\frac{m}{10}$ E_6) [87]).

1	4,5	137,1	72,9 (+0,05)	73,45 (±0,05)	4,5	1,02
2	16	137,1	68,9 (±0,2) [88])	69,15 (±0,05)	12,6	0,84
3	24	137,1	65,8 (+0,1; —0,3) [89])	66,4	18,8	0,87

[84]) △ vernachlässigt.
[85]) Nach 4 Wochen.
[86]) Die x-Werte sind der Kurve für E_5 entnommen.
[87]) △ = 0,5°.
[88]) Nach 14 Wochen.
[89]) Gelb.

Tabelle 24.

Lösungsmittel: Amylen (s-Trimethyläthylen).
Katalysator: etwa 0,1 Mol% Tribrombenzoesäure.
0,2375 g E_6 und etwa 0,2 mg Säure in 10 ccm ($\frac{m}{20}$ E_6) [90]).

1	24	137,6	71,0 (−0,1; +0,4)	71,5	9,4	0,41
2	48	137,6	68,2 (±0,2)	68,8	15,0	0,34

Tabelle 25.

Schmelzdiagramm: Vinyl-phenyl-carbinolester — Zimtester der Anthrachinon-β-carbonsäure.

Nr.	Carb. Ester	% Zimt-Ester	Fp. I	Fp. II [91])
1	A_1	0	119,5 (±0,05); 120,4 (±0,1) [92])	
2		6,86	116,8 (±0,2)	116,6 (±0,3)
3		20,74	110,6 (±0,3)	
4		30,38	106,4 (±0,2)	
5		40,16	108,1 (±0,2) [93])	
6		50,97	118,3 (±0,1)	
7		60,22	125,4 (±0,3)	
8		70,59	131,5 (±0,1)	131,3 (±0)
9		84,84	137,8 (+0,1)	137,5
10	Zimtester	100,0	143,1 (±0,1)	142,5 (±0,1)
11	A_2	0	124,1 (+0,1) [95])	120,2; 121 (±0,3)
12		3,84	118,3 (±0,1) [94])	118,5 (±0,4)
13		5,50	118,3 (−0,1; +0,3) [93])	
14		6,00	118,8 (+0,1; −1,1)	118,8
15		7,73	117,4 (±0,1) [94])	
16		20,31	111,7 (±0,4) [94])	112,2 (±0)
17		30,00	109,5 (±0,1)	109,2 (±0,1)
18		35,47	107,0 (±0,6) [94])	108,1
19		59,71	125,3 (−0,3; +0,5) [94])	125,5 (±0,2)
20 [96])	A_3	0	124 ca	120,8 (±0,2)
21		6,06	118,4 (±0,1)	
22		10,00	116,8 (−1,0; +0,4)	
23		15,21	114,2 (±0,2)	
24		24,34	111,3 (±0,1)	
25		33,80	105,4 (±0)	

[90]) △ vernachlässigt.
[91]) Um die geschmolzenen Ester wieder zur Kristallisation zu bringen, wurden sie 2 Tage bei 70—80° gelagert. Fp. II nach 35 Wochen.
[92]) Nach 35 Wochen.
[93]) Mit einem Tropfen Benzol verrieben.
[94]) Mit einem Tropfen Äther verrieben.
[95]) Vgl. Tab. 1.
[96]) Nr. 20—25 waren in genau derselben Weise behandelt worden: vorsichtig geschmolzen ohne zu überhitzen, bei etwa 80° ¼ Stunde getempert, dann in Benzolatmosphäre im Exsiccator zum Erstarren gebracht.

Tabelle 26.

Umlagerung des Carbinolesters der Anthrachinon-β-carbonsäure in Glasröhren bei 1 mm Druck.

Nr.	Std.	Umlag. Temp.	Fp. I	Fp. II	Umsatz x	100 K
1	3	136,4	115,7 (+0,1)	115,5 (±0,2)	9,3	3,26
2	5	136,4	114,3 (−0,4; +1,2)	114,3 (±0,1)	12,6	2,69
3	15,5	136,4	105,5 (−0,1; +0,8)		32,5	2,54
4	21	136,4	113,8 (+0,2; −0,4)		45,9	2,93
5	24	136,4	120,9 (+0,1; −0,2)		54,2	3,25
6	29	136,4	126,9 (±0,3)	127,5 ca	62,6	3,39
7	37	136,4	134,6 (±0,2) [97])	134,6 (±0,2)	77,2	4,00
8	48	136,4—3	139,6 (+0,9)	139 ca	89,2	4,64
9	70	136,4	139,5 (+1,4; −0,1) [98])		89,0	3,1

Tabelle 27.

Lösungsmittel: abs. Benzol.

$^1/_5$ molare Lösung: 0,3681 g A_1 in 5 ccm.

1	7,25	137,4	117,9 (−0,1)	118,0	3,8	0,53
2	28,25	137,6—4	113,8 (+0,2)		13,7	0,52
3	48	137,6—4	109,9 (±0,4)	109,8 (±0,2)	22,8	0,53

$^1/_{20}$ molare Lösung: 0,184 g A_1 in 10 ccm.

4	24,25	137,6—0	114,5 (±0,2)	114,5	12,1	0,53
5	48 [99])	137,0—1	112,6 (±0,1)	112—113	16,6	0,38

Der Reaktionsverlauf.

Die Versuche mit dem reinen Carbinolester (Tab. 2—8, sowie 26) zeigen, daß die Umlagerung prinzipiell in der Weise verläuft, wie Meisenheimer und Schmidt für das p-Nitrobenzoat angenommen haben, nämlich in drei Teilreaktionen. Der Grundvorgang ist eine Reaktion I. Ordnung, nebenher entsteht freie Säure, die sich nun am Umlagerungsprozeß beteiligt. Die rechnerische Behandlung des Reaktionsschemas ist teilweise schon in der genannten Arbeit durchgeführt worden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich auflösen nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (c-x) + k_2 \cdot S (c-x) \qquad (1)$$

[97]) Leicht verfärbt, Geruch nach Benzaldehyd.
[98]) Stark verfärbt, Geruch nach Benzaldehyd.
[99]) Bei Nr. 5 war das Erhitzen ½ Stunde unterbrochen worden. Wert deshalb unsicher.

wobei k_1 die Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen, k_2 die der katalysierten Reaktion und S die jeweils vorhandene Konzentration der in der Nebenreaktion gebildeten freien Säure darstellt. Da k_2 sich auf einen definierbaren Vorgang zwischen Ester und Säure bezieht, dürfen wir es ebenso wie k_1 als konstant für einen bestimmten Ester annehmen. Die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit ist somit allein durch die wechselnde Säurekonzentration S bedingt. Diese läßt sich, wenn die Geschwindigkeit der Umlagerung nur gering ist, also bei kleinem S, und wenn bei allen Gliedern einer Serie dieselbe Menge Ausgangsmaterial angewendet wird, näherungsweise der Zeit proportional setzen,

$$S = \alpha_1 \cdot t$$

In diesem Falle geht (1) über in

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (c-x) + k_2 \cdot \alpha_1 t (c-x) \qquad (2)$$

Hieraus folgt

$$k_1 + \frac{1}{2} t k_2 \alpha_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x} \qquad (3)$$

$$x = c \left[1 - e^{-(k_1 t + k_2 \alpha_1 \frac{t^2}{2})} \right] \qquad (4)$$

Nach Gleichung (3) werden aus den verschiedenen Versuchsreihen die Werte für k_1 und das Produkt von k_2 und α_1 berechnet. Dabei zieht man vorteilhafterweise die Gesamtzahl der Gleichungen, die man auf Grund der experimentellen Daten erhält, in die zur Berechnung der beiden Unbekannten nötige Anzahl von zwei zusammen, um möglichst gute Durchschnittswerte zu bekommen. Hat man z. B. $2n = m$ Einzelgleichungen von der Form (3), dann berechnet man k_1 und $k_2\alpha_1$ aus

$$nk_1 + \frac{t_1 + t_2 + \ldots + t_n}{2} k_2 \alpha_1 = \Sigma K_{1,2,\ldots n}$$

$$nk_1 + \frac{t_{n+1} + \ldots + t_m}{2} k_2 \alpha_1 = \Sigma K_{n+1,\ldots m}$$

Wobei $K = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x}$ (vgl. S. 25) die in den Tabellen angegebene Geschwindigkeitskonstante ist.

Zur Kenntnis von k_2 und α_1 ist eine weitere Beziehung nötig, die man aus der Änderung der Geschwindigkeit bei Zusatz einer bekannten Menge Tribrombenzoesäure erhält. In diesem Fall aber vollzieht sich die Umlagerung sehr rasch und ihr Verlauf zeigt, daß die Bedingung $S = \alpha_1 t$ nicht mehr erfüllt ist. Wie aus Tab. 17 zu ersehen

ist, läßt die Autokatalyse sehr bald nach, was nur so erklärt werden kann, daß die Bildung der Säure nach einem anderen Gesetz erfolgt. Aus dem Gang der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich, daß S, die Konzentration der neugebildeten Säure, proportional dem Umsatz x ist. Wir dürfen uns das wohl so vorstellen, daß bei der Umlagerung ein bestimmter Bruchteil des intermediären labilen Komplexes in anderer Richtung, eben unter Bildung von Säure, weiter reagiert, und zwar ist erfahrungsgemäß dieser Bruchteil umso größer, je rascher die Reaktion verläuft, je größer also die Konzentration des wirkenden Katalysators ist. Entsprechend finden wir auch bei sehr rascher Umlagerung eine erhebliche Menge Zersetzungsprodukte. Wird der Ester z. B. in Nitromethan bei 137° umgelagert, so ist nach 3 Stunden ein Umsatz von etwa 75% erreicht. Das Reaktionsprodukt ist braun gefärbt und schmierig (Tab. 11, 1 vgl. auch Tab. 12, Nr. 1, 2 u. 5).

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß, so können wir, zum mindesten angenähert,

$$S = \alpha_2 x$$

setzen. S ist wie oben die Säurekonzentration, α_2 gibt den Bruchteil der an der Nebenreaktion beteiligten Moleküle an. Diese Bezeichnung wurde wegen der formalen Übereinstimmung mit $S = \alpha_1 t$ gewählt. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Bedeutung der beiden Konstanten eine ganz verschiedene ist.

Wir kommen somit zu der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (c - x) + k_2 \cdot \alpha_2 x (c - x) \qquad (5)$$

Daraus folgt durch Integration

$$x = \frac{k_1 (e^{t (k_1 + \alpha_2 k_2 c)} - 1)}{\alpha_2 k_2 + \frac{k_1}{c} e^{t (k_1 + \alpha_2 k_2 c)}} \qquad (6)$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir

$$e^{t (k_1 + k_2 \alpha_2 c)} = \frac{k_1 (c - x) + x (k_1 + k_2 \alpha_2 c)}{k_1 (c - x)} \qquad (7)$$

und weiter

$$k_1 = \frac{x (k_1 + k_2 \alpha_2 c)}{(c - x) (e^{t (k_1 + k_2 \alpha_2 c)} - 1)} \qquad (8)$$

Um k_1 zu berechnen, verwenden wir je zwei zusammengehörige Werte von x und t. Setzen wir den Ausdruck $k_1 + k_2 \alpha_2 c = z$, so können wir schreiben

$$\frac{x_1}{(c - x_1)\,(e^{t_1 z} - 1)} = \frac{x_2}{(c - x_2)\,(e^{t_2 z} - 1)} \qquad (9)$$

oder

$$A e^{t_1 z} - B e^{t_2 z} = A - B$$

wenn wir das Produkt $x_2 \cdot (c - x_1)$ mit A und $x_1 \cdot (c - x_2)$ mit B bezeichnen.

Durch Näherungsrechnung können wir hiernach z bestimmen. Wählen wir z. B. Nr. 12 u. 14 in Tab. 8, so finden wir, daß für $z = 0{,}0806$ rechte und linke Seite der Gleichung identisch werden. Nach (8) ergibt sich

$$k_1 = 0{,}0283$$

mit hinreichender Übereinstimmung mit dem nach (3) gefundenen Wert 0,0277. Ist k_1 bekannt, so können wir leicht auf graphischem Weg aus den beiden aus (7) gebildeten Gleichungen

$$e^{tz} = y$$

$$y = \frac{x}{k_1 (c - x)} z + 1$$

einen Durchschnittswert von z ermitteln. Wir finden so

$$z = k_1 + k_2 \alpha_2 c = 0{,}0795$$

Setzen wir von vornherein s Mol% Säure zu, so gehen Gl. (5) und (6) über in

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (c - x) + k_2 s (c - x) + k_2 \alpha_2 x (c - x) \qquad (10)$$

und

$$x = \frac{(k_1 + k_2 s)\,[e^{t(k_1 + k_2 s + k_2 \alpha_2 c)} - 1]}{\alpha_2 k_2 + \frac{k_1 + k_2 s}{c} e^{t(k_1 + k_2 s + k_2 \alpha_2 c)}} \qquad (11)$$

Auch diese Gleichung können wir umformen [analog (8)] in

$$k_1 + k_2 s = \frac{x (k_1 + k_2 s + k_2 \alpha_2 c)}{(c - x)\,[e^{t(k_1 + k_2 s + k_2 \alpha_2 c)} - 1]} \qquad (12)$$

Die weitere Behandlung ist dieselbe wie in Gl. (9), nur daß statt k_1 jedesmal der Ausdruck $k_1 + k_2 s$ steht. Unter Verwendung von Nr. 3 und 5 der Tab. 17 finden wir

$$k_1 + k_2 s + k_2 \alpha_2 c = 0{,}209$$

Andererseits folgt aus (9)

$$k_1 + k_2 s = 0{,}0834$$

und, da $k_1 = 0{,}028$ und $s = 1$ ist,

$$k_2 = 0{,}055$$
$$\alpha_2 = 0{,}023$$

Für die unkatalysierte Reaktion (Tab. 8, 10—15) finden wir in Übereinstimmung mit dem Versuch eine wesentlich kleinere Zersetzungskonstante

$$\alpha_2 = 0{,}009$$

In Tab. 28 sind die so ermittelten Werte der Konstanten k_1, k_2 und α für die einzelnen Ester zusammengestellt.

Tabelle 28.

Ester	Tab.	Mol. %	k_1	k_2	α	$k_2\alpha$
E_1	4	—	0,0473	—	—	—
E_2	5	—	0,0248		0,0107 [100])	0,000591
E_3 Glas	6	—	0,0285		0,0096 [100])	0,000530
E_3 Pt	7	—	0,0286	0,055	0,0118 [100])	0,000652
E_6	8	—	0,0277 [100])		0,0094 [101])	0,000515
			0,0283 [101])			
E_7	8	—	0,0333		0,0098 [101])	0,00054
E_6 + Tribr.	17	1	0,028	0,0554	0,023 [101])	0,00126
E_7 + Tribr.	18	0,5	0,033	0,050	0,0108 [101])	0,00054
E_7 + p-Nitr.	19	1	0,033	0,047	0,013 [101])	0,00061
A_1	26	—	0,0198 [100])	—	—	0,00107

Zunächst fällt auf, daß die Umlagerung von E_1 rein monomolekular verlaufen soll, während sich bei allen übrigen Estern eine zum Teil recht beträchtliche Autokatalyse einstellt. Worauf dies zurückzuführen ist, läßt sich im einzelnen nicht sagen. Jedenfalls aber haben wir k_1 als komplexe Größe anzusehen, die einmal die Grundkonstante der monomolekularen Umlagerung enthält und als weiteres Glied die Beschleunigung durch die katalytische Wirkung der vorhandenen Verunreinigungen (s. die Darstellung von E_1, S 16). Als Grundkonstante ist gemeint die Geschwindigkeit der vollkommen unkatalysierten Umlagerung des reinen Esters. Diese selbst ist uns unbekannt. Denn wir müssen wohl annehmen, daß die Größe von k_1, wie wir sie aus den Versuchen mit E_2 bis E_7 errechnen, ebenfalls nicht einfacher Natur ist. Zwar stimmen die k_1-Werte von E_3 bis E_6 überein. Dagegen weicht E_7 um etwa 20% des Mittelwerts nach oben, E_2 nicht ganz so weit nach unten ab.

Ein einfaches Kriterium einer monomolekularen Reaktion ist ihre Unabhängigkeit von der Konzentration. Bei der Untersuchung der Umlagerung in Lösungsmitteln ergab sich eine erhebliche Verschie-

[100]) Ber. nach Gl. (2).
[101]) Ber. nach Gl. (5) bzw. (10).

denheit der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem ungelösten Ester. Diese haben wir als spezifischen Einfluß des Lösungsmittels, nicht aber als Verdünnungseffekt aufzufassen. Denn in ein und demselben Solvens bewirkt Variierung der Konzentration keinen Wechsel der Geschwindigkeit, der auf eine von der monomolekularen abweichende Reaktionsordnung hindeuten würde. (Tab. 9, 13, 14 u. 27).

Was den Einfluß des Mediums betrifft, lag es am nächsten, eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten (DK) zu suchen. Wir finden, daß in Lösungsmitteln mit hoher DK die Geschwindigkeit der Reaktion zum Teil erheblich größer ist als in solchen mit kleiner DK. Es läßt sich jedoch kein einfacher Zusammenhang zwischen beiden aufstellen. Zu demselben Resultat hatten schon früher eine ganze Reihe systematischer Untersuchungen geführt [102]).

Tabelle 29.

Lösungsmittel	DK (20°)	100 K (138°)	100 K (99°)
n-Pentan	ca 1,8	0,4	—
Trimethyläthylen	2,20 [103])	0,45	—
Benzol (thiophenfrei)	2,28	0,98	—
Äther	4,35 [104])	0,7	—
Äthylbromid	9,5	1,37	—
Aceton	21,5	7	0,18
Acetonitril	38,8	—	0,47
Notromethan	39,4	46	1,0

Wohl ist der Gang von K und DK häufig roh übereinstimmend, doch kann von qualitativen oder gar quantitativen Gesetzmäßigkeiten nicht gut die Rede sein. In unserem Fall war dies von vornherein kaum zu erwarten, da wir ja die DK bei der Temperatur von 20° mit der bei 138° gemessenen Geschwindigkeit vergleichen. Über die Größe der DK bei der Versuchstemperatur fehlen noch die experimentellen Daten. Lediglich beim Äther kennen wir ihre Werte bis zur kritischen Temperatur. Innerhalb eines bestimmten Bereichs können wir die Änderung der DK mit der Temperatur berechnen. Für unpolare Molekeln (z. B. Benzol, n-Pentan) gilt die einfache Beziehung von Clausius-Mosotti

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \text{const.}$$

worin die Molekularpolarisation, ε die DK, M das Molekulargewicht und d die Dichte bedeutet. Bei diesen Körpern ergibt sich also die

[102]) Michael und Hibbert, B. **41**, 1080 [1908]. O. Dimroth, A. **377**, 127 [1910]; H. von Halban, Ph. Ch. **67**, 129 [1909]; **84**, 129 [1913]; dagegen Walden, Ph. Ch. **61**, 633 [1908].

[103]) Nach Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab.

[104]) Bei 138° DK = 2,66, Nina Litvinoff und W. Litvinoff, Z. f. Phys. **57**, 134.

DK aus der Änderung der Dichte. In den meisten Fällen jedoch ist die Polarisation von der Temperatur nicht unabhängig. Die Moleküle besitzen ein permanentes magnetisches Moment. Die Wärmebewegung stört nun diese Orientierung, so daß sich ein je nach der Temperatur verschiedenes statistisches Gleichgewicht einstellen wird. Nach Debye[105]) stellt die Molekularpolarisation eine lineare Funktion der absoluten Temperatur dar. Für polare Molekeln lautet die Formel

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\left(\gamma + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = a + \frac{b}{T}$$

N ist die Loschmidt'che Zahl, k die Boltzmann'sche Konstante, γ die Polarisierbarkeit und μ das permanente magnetische Moment eines Moleküls („Dipolmoment").

In beiden Fällen müssen wir jedoch auf die Ermittlung der Werte der DK unserer Lösungsmittel bei 138° verzichten, da wir die entsprechenden Dichten nicht kennen.

Auch von einer anderen Seite her kann man an die Frage der Mediumwirkung herantreten. Nach van't Hoff[106]) ist die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch ein bestimmtes Lösungsmittel auf zwei Faktoren zurückzuführen, auf seinen „katalytischen" Einfluß — worunter wir entweder Reaktion mit dem Solvens unter Bildung von labilen Zwischenprodukten[107]) oder Änderung der Bindungsverhältnisse zweier Atome oder Atomgruppen unter der elektrischen Feldwirkung des Mediums zu denken haben — und auf die Verschiebung des Gleichgewichts, also die verschiedene Beeinflussung der beiden zum Gleichgewicht führenden Reaktionen. Diesen letzteren Einfluß eliminiert er, indem er statt der Konzentration C_A und C_B der im Gleichgewicht stehenden Stoffe A und B die Quotienten von Konzentration und Löslichkeit $\frac{C_A}{L_A}$ und $\frac{C_B}{L_B}$ einführt. Dann geht Gleichung

$$\frac{C_A}{C_B} = K \text{ über in } \frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot H$$

Die neue Konstante H (bei Dimroth mit G bezeichnet) müßte nach ihrer Ableitung vom Medium unabhängig sein. Dimroth[108]) kann auf Grund seiner Studien über die desmotrope Umwandlung des Phenyl-oxytriazolcarbonsäureesters diese Forderung weithin bestätigen. Während sich die Geschwindigkeitskonstante im Verhältnis

[105]) Vgl. P. Debye, Polare Molekeln [1929].

[106]) Vorlesungen I, 217 ff. [1898]; v. Halban, Ph. Ch. **67**, 155 [1909].

[107]) Siehe hiezu besonders Bredig und Fajans (B. **41**, 752 [1908]), die das Vorhandensein einer „intermediären spezifischen Bindung" zwischen Katalysator und Substrat nachgewiesen haben. Dort auch weitere Literaturangaben.

[108]) A. **377**, 127 [1910].

1:100 bewegt, schwankt die van't Hoff'sche Konstante (H) nur zwischen 0,10 und 0,32. Auch Bugarsky[109]) kommt zu dem Schluß, daß die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol in solchen Lösungen gleich ist, die mit derselben wäßrigen Phase im Verteilungsgleichgewicht stehen, d. h. wenn $\frac{C}{L}$ konstant ist. Einer gewissen Einschränkung bedarf dieser Befund allerdings insofern, als sich die Untersuchung exakt nur auf zwei Lösungsmittel erstrecken konnte. Umgekehrt findet v. Halban[110]), daß bei der Bildung des Ammoniumsalzes aus p-Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin H mit dem Lösungsmittel weit mehr variiert als die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante, nämlich wie 1:400 000 statt wie 1:9 300.

Es geht also nicht an, die Wirkung eines Lösungsmittels entweder nur als Katalyse oder nur als Gleichgewichtsverschiebung deuten zu wollen. In unserem Fall, bei der Umlagerung des Carbinolesters in den Zimtester, ist eine Entscheidung über die Größe der einzelnen Faktoren wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht möglich. Wir verfolgen unsere Reaktion bei Temperaturen, bei denen sich der Carbinolester z. T. schon sehr rasch umlagert, was allein schon Löslichkeitsbestimmungen ungemein erschweren würde. Vor allem aber wissen wir ja gar nicht, an welchen Körpern wir die Löslichkeit bestimmen müßten, mit andern Worten, welche der (noch nicht einmal rein dargestellten) Formen von C und Z sich an der Umlagerung primär beteiligen.

Die Aktivierungswärme und den Temperaturkoeffizienten der monomolekularen Reaktion können wir berechnen, wenn wir die bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit kennen. Zweckmäßig bestimmen wir K in einem Lösungsmittel, weil in diesem Autokatalyse nicht spürbar ist.

Nach der Arrhenius'schen Formel

$$\ln K = -\frac{q}{RT} + C$$

ist

$$\frac{\ln K_2}{\ln K_1} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$q = 4{,}573\,\frac{\log K_2 - \log K_1}{1/T_1 - 1/T_2}$$

Mit Hilfe der Daten von Tab. 11 (Nitromethan), Tab. 12 (Aceton) und Tab. 15 (Acetonitril) finden wir für q 28,8—26,3—27,5 kcal, im Mittel also etwa $q = 27{,}5$ Kcal.

Der Temperaturkoeffizient ist 2,65 bzw. 2,4.

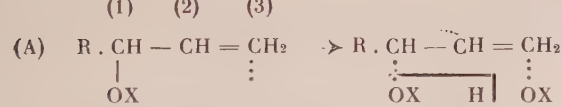
[109]) Ph. Ch. **71**, 705 [1910].
[110]) Ph. Ch. **84**, 146 [1913].

Die katalysierte Reaktion.

Wir haben unsere Rechnungen angestellt unter der Annahme, daß die Reaktion zwischen Säure und Ester, die wir zu denken haben als Anlagerung in irgend einer Form und nachfolgende Wiederabspaltung, eindeutig und mit einheitlicher Geschwindigkeit vor sich geht. Wir fanden so aus Tab. 17 (1% Tribrombenzoesäure) k_2 zu 0,055 und aus Tab. 18 (0,5% Tribrombenzoesäure) zu 0,050. Die Übereinstimmung ist genügend genau, da die Werte der Tab. 18 nicht sehr zuverlässig sind. Für Nitrobenzoesäure finden wir, wie zu erwarten, eine andere, etwas niedrigere Konstante 0,047.

Die maßgebende Rolle für den Verlauf der Umlagerung spielt die Zersetzungskonstante α_2, d. h. die Größe, die uns einen Anhalt gibt über die Anzahl der Moleküle, die unter Säurebildung zerfallen. Sie wechselt von Fall zu Fall. Sie ist abhängig von der Gegenwart katalysierender Substanzen, z. B. freier Säure, des Luftsauerstoffs und anderer Agentien, die zum oxydativen Zerfall des Esters führen. Je mehr Säure vorhanden ist, desto größer ist α_2, vgl. Tab. 28.

Wollen wir uns ein Bild von den molekularen Vorgängen bei der Reaktion machen und sehen wir dabei zunächst ab von dem monomolekularen Teil, so können wir die Umlagerung den Anschauungen Meisenheimers[111]) folgend in Parallele setzen zu der Waldenschen Umkehrung und der Addition in trans-Stellung. Das führt uns zu dem Schema



Das Methylenkohlenstoffatom ist imstande, ein Säuremolekül anzulagern. Dabei gleicht sich die bei (2) freiwerdende Partialvalenz nach (1) hin aus, wodurch unter Verschiebung der Doppelbindung der dort hängende Säurerest abgespalten wird. Wir haben Versuche angestellt mit p-Nitro- und m-Brombenzoesäure, um an ihrem kinetischen Verhalten unsere Annahmen zu prüfen. Denn ist das hinzutretende Säuremolekül nicht HOX (Tribrombenzoesäure), so muß sich im Endprodukt der Zimtester dieser neuen Säure vorfinden, während gleichzeitig an ihrer Stelle freie Tribrombenzoesäure auftritt. Es ergab sich zunächst, daß zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dissociationskonstante keine Beziehung besteht.

[111]) A. **456**, 126 [1927].

Tabelle 30.

	Diss.K. (25 °)	R.G. K (138 °)
s-Tribrombenzoesäure (1%)	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	0,073—0,129
p-Nitro- „ („)	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,088—0,12
m-Brom- „ („)	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$	0,239—0,150

Die Dissociationskonstanten verhalten sich etwa wie 300:3:1, die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ungefähr wie 1:1:3. In Lösung ist das Geschwindigkeitsverhältnis von Tribrom- und Nitrobenzoesäure ebenfalls 1:1 (Tab. 22 u. 23).

Der Verlauf der Kurve I in Fig. 2, die nach etwa 15 Stunden in II einmündet, scheint tatsächlich darauf hinzudeuten, daß die m-Brombenzoesäure gegen Tribrombenzoesäure ausgetauscht wird. Nicht so deutlich kommt dies bei der Nitrobenzoesäure zum Ausdruck. Über den Mechanismus dieses Säureaustausches sind wir aber noch sehr im Unklaren. Wir wissen noch nicht einmal sicher, ob er mit der Umlagerung direkt zusammenhängt, denn wie Schmidt nachgewiesen hat, tritt auch beim Zimtester Umesterung ein. Er fand beim Erhitzen des p-Nitrobenzoesäurezimtesters mit o-Nitrobenzoesäure in äquimolekularen Mengen auf 137° nach 30 Minuten 58% freie p-Säure und 53% o-Ester. Es besteht also zum mindestens die Möglichkeit, daß der Wechsel der Säurekomponente in unserem Fall zu einem kleineren oder größeren Teil sich ebenso am Zimtestermolekül in einer selbständigen Reaktion vollzieht. Unvereinbar aber mit dem Schema (A) ohne gewagte Hilfshypothesen ist der Befund, daß sich nach einstündigem Erhitzen von Carbinolester der p-Nitrobenzoesäure mit der 50fachen Menge Benzoesäure noch eine beträchtliche Menge Zimtester der p-Nitrobenzoesäure nachweisen ließ.

Bei unseren Versuchen ist es besonders die Abhängigkeit der Zersetzungskonstante α_2 von der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. von der Konzentration der katalysierenden Säure, was Bedenken gegen die Formulierung (A) aufkommen läßt. Denn nach ihr ist die Valenzverteilung derart, daß eine erhebliche Zersetzung beim Ablauf der Reaktion unwahrscheinlich ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die Deutung der konzentrationsunabhängigen monomolekularen Umwandlung. Diese verschwindet, wenn wir mit Burton[112]) annehmen, daß die Umlagerung bedingt ist durch einen vorangehenden Zerfall des Estermoleküls in Ionen, wobei sich ein Gleichgewicht einstellen soll zwischen Carbinol- und Cinnamylion entsprechend (B)

$$\text{(B)} \qquad \begin{matrix} \mathrm{R.CH(OX)-CH=CH_2} & \rightleftharpoons & \mathrm{R.\overset{+}{C}H-CH=CH_2} \\ \mathrm{R.CH=CH.CH_2OX} & \rightleftharpoons & \mathrm{R.CH=CH-\overset{+}{C}H_2} \end{matrix} \Big\} + \mathrm{XO^-},\ \text{Katalysator}$$

[112]) Chem. Soc. **130**, 1650 [1928].

Dieses Schema scheint zwar eine befriedigende Erklärung der monomolekularen und der bimolekularen Reaktion zu bringen, aber es kann ebensowenig den Tatsachen völlig gerecht werden wie (A). Wenn sich der Ester in Ionen aufspalten soll unter Beteiligung eines Katalysators z. B. des Lösungsmittels, so müssen wir fordern, daß Parallelität besteht zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Ionisationsvermögen des Lösungsmittels. Aber selbst wenn wir diese als vorhanden annehmen und die Abweichungen der Tab. 29 (S. 48) darauf zurückzuführen, daß DK und RG bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind, so ist doch die Tab. 30 nicht mehr mit (B) in Einklang zu bringen. Die Beschleunigung der Reaktion durch freie Säure müssen wir nach Burton so erklären, daß die Esterkationen einen Überschuß von Säureanionen vorfinden, mit denen sie sich zum Zimtester vereinigen können. Von einem Einfluß der Ionisierbarkeit der betreffenden Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber nichts zu erkennen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 3,4,5-Tribrombenzoesäure[113]).

In einem 2-Liter-Kolben löst man jeweils 10 g p-Aminobenzoesäure in Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf etwa 1½ Liter. Durch diese Lösung werden Bromdämpfe durchgesaugt, wobei augenblicklich 3.5-Dibrom-4-aminobenzoesäure rein weiß ausfällt. Man verfährt dabei so, daß man in einer Waschflasche etwas mehr als die berechnete Menge Brom mit einigen ccm Wasser überschichtet, damit der Luftstrom stets gleichmäßig verdünnte Bromdämpfe mitführt. Das Einleitungsrohr im Kolben ist unten glockenförmig zu erweitern. Zwischen Kolben und Wasserstrahlpumpe wird noch eine Waschflasche mit starker Lauge angeschlossen zur Absorption übergerissenen Broms. Die Bromierung läßt sich auch durch Bromwasser vornehmen[114]), doch sind die anfallenden großen Flüssigkeitsmengen sehr lästig und die Ausbeuten schlechter, da sich die Bildung von dunkel gefärbten harzigen Produkten durch kleine Bromtröpfchen schwer vermeiden läßt. Ist alle p-Aminobenzoesäure umgesetzt, was an der Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit zu erkennen ist, so wird der Niederschlag abgesaugt und mit Ammoniak ausgezogen. Man filtriert vom Ungelösten ab und säuert das Filtrat an. Dabei fällt die Dibromaminobenzoesäure rein weiß aus. Bei längerem Stehen verfärbt

[113]) J. J. Sudborough, B. **27**, 514 [1894]; Soc. **67**, 595 [1895].
[114]) F. Beilstein und P. Geitner, A. **139**, 1 [1866]; J. J. Sudborough, B. **27**, 513 [1894].

sie sich nach rosa. Aus Alkohol umgelöst kristallisiert sie in glänzenden Nädelchen, die sich bei 260—270° unter Schwarzfärbung zersetzen. Eine andere Probe färbte sich bei raschem Erhitzen erst bei 300° dunkel und schmolz bei etwa 325°.

Die rohe Säure wird gleich weiter verarbeitet. Dazu löst man sie in der eben hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge unter gelindem Erwärmen und setzt dann 15 g Natriumnitrit zu. Ausgefallenes Natriumsalz ist durch möglichst wenig Wasser wieder in Lösung zu bringen. Die bei 30—40° gesättigte Flüssigkeit wird nun unter ständigem Rühren vorsichtig in konzentrierte Schwefelsäure eingetropft. Es ist mit Kältemischung zu kühlen und darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über + 15° steigt. Das Temperaturoptimum scheint bei etwa + 10° zu liegen. Jedenfalls gab eine Portion, die zwischen — 13° und — 5° diazotiert wurde, fast quantitativ unveränderte Aminosäure zurück, da bei dieser Temperatur die Einwirkung der salpetrigen Säure so langsam geht, daß die Aminosäure ausflocken und sich in dieser groben Verteilung der Reaktion entziehen kann. Es ist von Vorteil, die überaus starke Erwärmung bei der Hydratisierung der Schwefelsäure durch Zugabe einiger Eisstückchen vor dem Diazotieren abzuschwächen. Sobald die Konzentration der Säure zur Salzbildung nicht mehr ausreicht, d. h. die blaßgelbe Diazolösung durch freie Aminosäure getrübt wird, ist die Schwefelsäure zu erneuern. Im ganzen sind etwa 200 ccm erforderlich. Die vereinigten Lösungen läßt man unter tüchtigem Umschütteln zu der 80—90° warmen Sandmeyerlösung — bereitet aus 20 g Kupfervitriol, 150 g Wasser, 20 g konz. Schwefelsäure, 60 g Bromkali und 25 g Kupferdrahtnetz durch Kochen unter Rückfluß bis zur Entfärbung — in einen weithalsigen 3-Liter-Kolben einfließen. Zum Schluß wird vorsichtig zum Sieden erhitzt, dann noch eine Viertelstunde gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag abgesaugt. Man löst heiß in wenig Natronlauge, filtriert das Kupferoxydul ab und reinigt das ausgeschiedene, zunächst noch stark rot gefärbte Natriumsalz der Tribrombenzoesäure durch wiederholtes Umlösen aus Wasser, bis es in rein weißen, schönen Nadeln auskristallisiert. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Aussalzen mit Kochsalzlösung noch eine erhebliche Menge des Salzes. Man löst es in heißem Wasser und fällt daraus durch Ansäuern die freie Säure als dicke, leicht zu filtrierende schneeweiße Masse. Aus Methanol umgelöst erscheint sie in langen verfilzten Nadeln, die bei 238,5—239° schmelzen.

Die Ausbeuten sind sehr schwankend, was durch den mehr oder weniger glatten Verlauf der Diazotierung bedingt ist. Sie betragen auf p-Aminobenzoesäure umgerechnet 40—60% der Theorie.

Aus dem Rückstand der methylalkoholischen Mutterlaugen der Tribrombenzoesäure lassen sich weiße Warzen vom Fp. 150—151° isolieren, die in Wasser und kalter Sodalösung nicht, in Äthylalkohol schwer löslich sind.

Durch kurzes Erwärmen mit Sodalösung und folgendes zweifaches Aufkochen mit Alkohol erhält man rein weiße Kristalle vom Fp. 153—153,5 °. Eine Probe auf dem Uhrglas mit Sodalösung eingedunstet und mit Wasser aufgenommen gibt beim Ansäuern einen Niederschlag von Tribrombenzoesäure. Die Identität der Kristalle mit dem Methylester (Fp. 154 °) ergab der Fp. der Mischprobe von 150—152 °.

3,4,5-Tribrombenzoylchlorid.

J. J. Sudborough [115]) hatte das Chlorid mittels PCl_5 dargestellt und als Schmelzpunkt des aus Petroläther umkristallisierten Produkts 83° angegeben. Vorzuziehen ist die Behandlung der Säure mit Thionylchlorid, das eine sauberere Darstellung gewährleistet. Man arbeitet dabei in einem Schliffkolben mit Steigrohr. Kork- oder gar Gummistopfen sind zu vermeiden, da man sonst schwer zu beseitigende Verunreinigungen in das Chlorid bekommt. Man erwärmt die Säure auf dem Wasserbad mit der zehnfachen Menge Thionylchlorid, bis alles gelöst ist, was 1—2 Stunden erfordert. Dann destilliert man das überschüssige $SOCl_2$ ab, zum Schluß unter vermindertem Druck. Die letzten Reste beseitigt man durch Durchleiten von sorgfältig getrockneter Luft. Das rohe Chlorid wird in Petroläther gelöst und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Einengen der Lösung erscheint es dann in derben weißen Kristallen, die bei 88° schmelzen. Sie sind vor Feuchtigkeit sorgfältig zu bewahren.

Darstellung der Anthrachinon-β-carbonsäure.

p-Toluyl-o-benzoesäure [116]).

50 g fein gepulvertes Phtalsäureanhydrid werden in einem durch Chlorcalciumrohr verschlossenen 1½ Liter fassenden Wasserdampfdestillierkolben in 200 g Toluol unter gelindem Erwärmen gelöst. Dazu gibt man 100 g gut zerstoßenes Aluminiumchlorid, wobei sich das Gemisch intensiv grün färbt und sofort eine lebhafte Reaktion eintritt. Man läßt unter häufigem Umschütteln 15 Stunden stehen. Dann wird vorsichtig mit Eis zersetzt und das überschüssige Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Es bleibt ein gelber Kristallkuchen, von dem die Mutterlauge abgegossen wird. Man gibt Sodalösung zu und kocht im Dampfstrom aus, bis das Ganze einen dünnen Brei bildet. Es wird möglichst heiß abgesaugt — Nutsche und Saugflasche vorwärmen! —, dann das Aluminiumhydroxyd in gleicher Weise noch 2—3mal mit Sodalösung ausgekocht. Aus dem Filtrat wird durch Salzsäure die freie Toluylbenzoesäure als eine milchige Emulsion gefällt, die allmählich zu weißen bis gelblichen Kristallen erstarrt.

[115]) Soc. **67**, 595 [1895].
[116]) G. Heller und K. Schülke, B. **41**, 3632 [1908].

β-Methylanthrachinon[116]).

Ein Teil p-Toluyl-o-benzoesäure wird in 9 Teilen rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) gelöst. Dies geschieht unter heftiger Erwärmung. Man läßt die bromfarbene Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad (Abzug!) und gießt sie dann auf viel Eis. Der blaßgelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und mehrfach mit verdünntem Ammoniak gewaschen, getrocknet und gleich verarbeitet zur

Anthrachinon-β-carbonsäure[117]).

In einem 2 Liter fassenden Jenaer Becherglas werden 60 g Methylanthrachinon in der sechsfachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und durch Zugabe von 60 g Wasser in fein verteiltem Zustand großenteils wieder ausgefällt. Zu diesem dicken Brei werden unter fortwährendem Rühren im Verlauf von etwa einer Stunde 140 g fein gepulvertes Kaliumbichromat in kleinen Portionen zugesetzt, wobei sich die Masse sehr stark erhitzt und heftig schäumt. Man tut gut, das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Zum Schluß wird noch eine Weile tüchtig gerührt und dann auf dem Wasserbad zwei Stunden lang erwärmt. Nach dieser Zeit gibt man viel Wasser zu, um das Chromisulfat und unverändertes Bichromat in Lösung zu bringen, filtriert und wäscht gut aus. Der Rückstand wird mit verdünntem Ammoniak zweimal längere Zeit ausgekocht, siedend heiß abgesaugt und aus der heißen Lösung durch Salzsäure die freie Säure gefällt. Auf dem Filter bleibt zurück etwas Methylanthrachinon und mehr oder weniger Anthrachinon, das durch CO_2-Abspaltung aus der Carbonsäure entstanden ist. Man hat deshalb bei der Oxydation darauf zu achten, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird, und durch energisches Rühren für Temperaturausgleich zu sorgen.

Die aus dem Filtrat abgeschiedene Carbonsäure bildet eine gelbe Gallerte, die sich schwer filtrieren und schwer trocknen läßt. Nach dem Umlösen aus viel Eisessig erhält man sie in hellgelben, weichen Nadeln vom Fp. 285—286°.

Ausbeute 25 g, aus Mutterlaugen noch 0,5 g, das sind nahezu 40% der Theorie.

Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Anthrachinoncarbonsäure geht wesentlich langsamer als z. B. auf Tribrombenzoesäure. Man muß hier bis zur völligen Lösung schon mehrere Stunden im

[117]) Börnstein, B. **16**, 2609 [1883]; vgl. auch H. Limpricht und O. Wiegand, A. **311**, 182 [1900]; C. Liebermann und G. Glock, B. **17**, 888 [1884].

Wasserbad kochen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen $SOCl_2$ bleibt ein gelber Kristallkuchen, den man zur Zersetzung anhaftenden Thionylchlorids mit Eiswasser übergießt und einige Zeit stehen läßt. Das Anthrachinoncarbonsäurechlorid ist nämlich gegen kaltes Wasser beständig [118]), ebenso wie auch das entsprechende Anthracencarbonsäurechlorid [119]). Man filtriert und trocknet die Kristalle auf Ton oder im evakuierten Exsiccator über KOH. Das Rohprodukt schmilzt bei 145—147°, das nach Umlösen aus Benzol reine Chlorid bei 147°.

Darstellung der Alkohole.

Vinyl-phenyl-carbinol.

Dieser Alkohol und seine Darstellung sind schon wiederholt beschrieben worden [120]), zuletzt und maßgebend von J. Meisenheimer und J. Link [121]). Bei unseren Versuchen wurde teils nach der alten Methode, teils nach der neuen — unter Luftausschluß — gewonnenes Carbinol verwendet. Bei der Darstellung selbst ist es unbedingt erforderlich, daß man in starker ätherischer Verdünnung arbeitet (1½—2 Liter abs. Äther auf 1 Mol Acrolein), da man sonst, wie der folgende Versuch dartut, als Hauptprodukte zähe, tief rote Öle bekommt, die auch im Hochvakuum nicht destillierbar sind.

1 Mol Acrolein [122]) wurde unter starker Kühlung zu 1½ Mol Phenylmagnesiumbromid zugegeben. Gesamtverdünnung: 500—600 ccm. Nach dem Aufarbeiten blieb eine gelbrotes Öl, das im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 18 mm gingen die ersten Tropfen bei 40° über, dann stieg das Thermometer langsam, wobei zwischen 60 und 90° reichlichere Mengen überdestillierten. Ein ausgeprägter Haltepunkt war nicht festzustellen. Die Fraktion über 100° wurde gesondert aufgefangen. Bei 106° war die Destillation zu Ende, das Thermometer ging zurück, während im Kolben eine große Menge rotes Öl zurückblieb, aus dem sich bei längerem Stehen Kristalle von Diphenyl abschieden. Die Menge des Carbinols betrug nach zweimaligem Destillieren 10 g (7 % der Theorie).

In unreinem Zustand ist das Carbinol sehr zersetzlich. Es ist deshalb für gründliche Reinigung Sorge zu tragen. Viermaliges abwechselndes Trocknen über frisch geglühtem Kaliumcarbonat und Destillieren dürfte ausreichend sein. Man fängt nur den völlig konstant

---

[118]) C. Liebermann und G. Glock, B. **17,** 889 [1884].
[119]) Börnstein, B. **16,** 2611 [1883].
[120]) A. Klages und K. Klenk, B. **39,** 2554 [1906]; E. P. Kohler, Am. **38,** 525 [1907]; Ch. Moureu und P. Gallagher, Bl. [4] **29,** 1010 [1921]; M. Bouis, A. ch. [10] **9,** 446 u. 407 [1928]; J. Meisenheimer und W. Schmidt, A. **475,** 178 [1929].
[121]) J. Meisenheimer und J. Link, A. **479,** 239 [1930].
[122]) Dargestellt nach Ch. Moureu und A. Lepape, C. 1920 I 770; C. 1921 IV, 1008 u. 1101.

übergehenden Anteil auf und verwahrt ihn bei Zimmertemperatur in einer braunen Flasche. Die hohe Säureempfindlichkeit derartiger Carbinole macht es erforderlich, daß die Gefäße, in denen sie aufbewahrt werden, nach dem Reinigen mit Bichromat-Schwefelsäure während 15 Minuten mit verdünnter Sodalösung ausgekocht werden.

Vinyl-p-tolyl-carbinol.

a) p-Bromtoluol.

Die Bromierung von Toluol im Kern geht glatt, wenn man in der Kälte und unter Zusatz eines Katalysators arbeitet[123]). Zu 190 g Toluol (etwas mehr als 2 Mol) und 2 g Eisenspänen gibt man unter Kühlung allmählich 320 g Brom. Hat die Reaktion erst einmal eingesetzt, so geht sie lebhaft weiter. Zum Schluß läßt man die tiefrote Lösung noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destilliert dann. Man fängt die Anteile von 175—185° — ein Gemisch von o- und p-Verbindung — auf (290 g), schüttelt mit Natronlauge, wäscht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Die völlig klare Flüssigkeit wird abermals destilliert und wieder die Fraktion von 175—185° aufgefangen.

Zur Trennung des p-Bromtoluols von der o-Verbindung[124]) wird das Gemisch unter guter Außenkühlung (Schnee, wenn vorhanden) im Scheidetrichter mit dem halben Volum rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) etwa ¼ Stunde lang geschüttelt. Dann läßt man absitzen und trennt die obere, farblose Schicht sorgfältig ab, die dann in der Kälte erstarrt. Das in der unteren, braun gefärbten Schicht noch gelöste p-Bromtoluol durch Ausfrieren zu gewinnen, lohnt sich nicht. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser und Sodalösung sind die Kristalle durch Umlösen aus etwa 35° warmem Methanol leicht zu reinigen. Schneeweiße Schuppen und Blättchen, die sich fettig anfühlen, vom Fp. 27,5—28,5°. Die Ausbeute beträgt 30—32 g reines p-Bromtoluol auf 1 Mol angewandtes Toluol.

b) Der Alkohol.

Bei der Grignardierung von p-Bromtoluol folgten wir der Angabe von H. Gilman und Mac Cracken[125]), nach der in größerer Konzentration als üblich zu arbeiten ist. Im übrigen wurde aber in der üblichen Weise verfahren. Nach Zugabe des Acroleins wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit

[123]) E. Glinzer und R. Fittig, A. **136**, 301 [1865].
[124]) Hübner und Wallach, A. **154**, 294 [1870].
[125]) Am. Soc. **45**, 2463 [1923].

Soda und Wasser gut gewaschen und sorgfältig getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das mehr oder weniger gelb gefärbte Öl wiederholt fraktioniert, wobei man vor jeder Destillation längere Zeit mit frischem Kaliumcarbonat schüttelt. Über die Aufbewahrung gilt das beim Vinylphenylcarbinol Gesagte.

Das so erhaltene Carbinol (32 g = 43% d. Th.) hatte den Kp. 116 bis 119° bei 14 mm. Dagegen geben Burton und Ingold[126]), die es erstmals darstellten, als Kp. 120—122° bei 10 mm an.

Aus dem Rückstand im Destillierkolben scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle von p,p'-Ditolyl ab.

Veresterung von Vinyl-phenyl-carbinol.

1. mit 3,4,5-Tribrombenzoylchlorid.

In einem Erlenmeyerkölbchen werden 11,4 g ($^3/_{100}$ Mol) feinst gepulvertes Chlorid und 5,0 g Carbinol (25% Überschuß) zusammengewogen und gut vermischt. Dazu gibt man unter Eiskühlung und dauerndem Rühren allmählich 7—8 g über Ätzkali getrocknetes Pyridin. Der Teig wird wiederholt gut durchgerührt, dann im Dunkel bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach 24 Stunden[127]) zersetzt man mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und nimmt in Äther auf. War das Chlorid fein genug gepulvert, so hinterbleibt jetzt kein ätherunlösliches Anhydrid. Man schüttelt nochmals mit verdünnter Schwefelsäure durch und entfernt auch die letzten Spuren von freier Säure durch siebenmaliges gründliches Ausschütteln mit 2 n-Sodalösung. Dabei sollte beim sechsten Mal das Waschwasser nach dem Ansäuern völlig klar bleiben. Zum Schluß wäscht man mit Wasser nach und trocknet über $CaCl_2$. Nach dem Abdampfen des Äthers — zuletzt unter vermindertem Druck — kristallisiert der Ester rein weiß. Zum Umlösen kommt nur reines Aceton (aus der Bisulfitverbindung) in Frage. Sollte der Ester zunächst ölig ausfallen, so ist durch geeignete Verdünnung und langsame Abkühlung dafür Sorge zu tragen, daß eine ölige Abscheidung unterbleibt. Die Kristalle wachsen sehr langsam. Nach dreimaligem Umlösen sind sie rein und zeigen den Fp. 75,5° (corr.). Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Einengen noch beträchtliche Mengen nahezu reinen Esters gewinnen.

0,1647 g Subst.: 0,2418 g CO_2, 0,0356 g H_2O — 0,1563 g Subst.: 0,1863 g AgBr.

$C_{16}H_{11}O_2Br_3$: Ber. C 40,43 H 2,34 Br 50,49.
Gef. C 40,11 H 2,42 Br 50,72.

---

[126]) Soc. **130**, 915 [1928].

[127]) Das Gemisch soll sich jedoch nicht bräunen, was bei zu langem Stehen der Fall ist.

2. mit Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid.

Äquimolekulare Mengen Chlorid und Alkohol — besser ist es, wenn man einen Überschuß von der Substanz nimmt, die reichlicher zur Verfügung steht — werden zusammen gewogen und innig vermischt. Dazu gibt man unter Eiskühlung langsam trockenes Pyridin, bis das Gemisch einen dünnen Brei bildet. Diesen überläßt man einen Tag sich selbst. Dann wird er mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und der entstandene Ester mit Benzol ausgeschüttelt, da er in Äther schwer löslich ist. Die Veresterung geht wenig glatt, man erhält immer reichliche Mengen unlöslicher Produkte, wohl im wesentlichen freie Säure. Man wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, dann fünfmal mit Sodalösung, einmal mit Wasser und trocknet dann über $CaCl_2$. Der Ester schmilzt etwa bei 120°. Es existieren aber mehrere kristalline Modifikationen, die sehr verschiedene Schmelzpunkte haben. So kommt der Ester aus Aceton in klaren, dünnen Blättchen vom Fp. 124 heraus, während man ihn aus thiophenfreiem Benzol in Form von winzigen lockeren hellgelben Nädelchen vom Fp. 115° erhält.

0,1071 g Subst.: 0,3064 g CO_2, 0,0454 g H_2O.
$C_{24}H_{16}O_4$: Ber. C 78,24 H 4,38.
Gef. C 78,03 H 4,74.

Veresterung von Zimtalkohol.

1. Mit 3,4,5-Tribrombenzoylchlorid.

Äquimolekulare Mengen fein gepulvertes Chlorid und frisch aus Petroläther umgelöster Zimtalkohol werden unter guter Eiskühlung mit Pyridin angeteigt. Man läßt bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen und zersetzt dann mit Eis und Schwefelsäure. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie beim Vinylphenylcarbinol. Nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Die feinen Nädelchen schmelzen bei 103,5—104° (corr.).

0,1277 g Subst.: 0,1881 g CO_2, 0,0267 g H_2O.
$C_{16}H_{11}O_2Br_3$: Ber. C 40,43 H 2,34.
Gef. C 40,17 H 2,34.

2. Mit Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid.

Der Ester des Zimtalkohols wird in derselben Weise bereitet wie der des Vinylphenylcarbinols. Das Rohprodukt wird dreimal aus Benzol umgelöst. Man erhält so verfilzte Nädelchen, die etwas dunkler gelb gefärbt sind als der Carbinolester. Fp. 143,2° (corr.).

0,1258 g Subst.: 0,3620 g CO_2, 0,0499 g H_2O.
$C_{24}H_{16}O_4$: Ber. C 78,24 H 4,38.
Gef. C 78,48 H 4,44.

Lebenslauf.

Ich, Georg Schäfer, wurde am 27. März 1906 als Sohn des damaligen Reallehrers Friedrich Schäfer in Tübingen geboren. Ich besuchte das Gymnasium in Reutlingen und nach bestandenem Landexamen die Seminare in Schöntal und Urach, wo ich mir im März 1924 das Reifezeugnis erwarb. Im Sommersemester 1924 begann ich in Tübingen das Studium der Chemie und legte dort im Oktober 1926 das erste Verbandsexamen ab. Nach einsemestrigem Aufenthalt an der Sorbonne in Paris und der Universität Berlin kehrte ich nach Tübingen zurück, wo ich nach bestandenem Doktorandum im Juli 1928 die vorliegende Arbeit in Angriff nahm.